

5743
6. FOLGE, 1957, BAND 20, HEFT 1-6

OCT
1957 3

Physics

QC

I

A613

v. 20

no. 1-6

UNIVERSITY
OF MICHIGAN

OCT - 3 1957

PHYSICS
LIBRARY

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 455. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN †, F. HUND,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN
Heidelberg

F. MÖGLICH †
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionschluß am 15. Juli 1957

Inhalt

Gustav Hertz 70 Jahre	1
H. Pose und N. Glaskow, Moskau: Unelastische Streuung von Photoneutronen im Energiebereich von 0,3 bis 1 MeV. Mit 4 Abbildungen	4
E. Hegenbarth, Dresden: Über einige Anomalien der Hysteresisschleife bei keramischem Bariumtitanat und Piezolan. Mit 17 Abbildungen	20
G. Pfotzer, Weissenau/Wttbg.: Über die Dauer der Emission und die Steilheit des Impulsspektrums der solaren Ultrastrahlung bei der chromosphärischen Eruption am 23. 2. 1956. Mit 2 Abbildungen	26
W. Weller, Leipzig: Zur Diffusion von Antimon in Silber. Mit 1 Abbildung	42
G. Richter, Zeuthen-Miersdorf: Zur Isotopentrennung durch Destillation. Mit 2 Abbildungen	45
B. Kockel, Leipzig: Die ^1S -Zustände des Heliums	53
K. Krebs und R. Winkler, Berlin-Charlottenburg: Die Hyperfeinstruktur des Grundzustandes des Europiums. Mit 8 Abbildungen	60
H. Barwich, Dresden: Zur Frage der Annäherung einer idealen Isotopentrennungskaskade durch eine treppenförmig abgestufte Kaskade im verlustfreien Fall und bei Berücksichtigung stofflicher Verluste. Mit 2 Abbildungen	70
W. Macke, Dresden: Das quantenmechanische Vielteilchenproblem bei Atomkernen und Elektronengasen	80
N. Riehl, München: Über die elektrische Leitfähigkeit fester organischer Isolatoren. Mit 12 Abbildungen	93
M. Leistner, Leipzig: Ultraschalleinwirkung auf die Lumineszenz von Zinksulfid-Leuchtschirmen bei kontinuierlicher Anregung mit Licht. Mit 14 Abbildungen	129
F. W. Geck und W. Hanle, Gießen: Das differentielle Anregungsvermögen von α -Teilchen in lumineszenzfähigen Kunststoff-Folien. Mit 1 Abbildung	142
H. Kanter, Marburg/Lahn: Zur Rückstreuung von Elektronen im Energiebereich von 10 bis 100 keV. Mit 16 Abbildungen	144
U. Gersch und A. Lösche, Leipzig: Untersuchungen der paramagnetischen Kernresonanzabsorption im Kondensatorfeld. Mit 5 Abbildungen	167
W. Hanle und K. Schmidt, Gießen: Über den Gas-Szintillationszähler. Mit 5 Abbildungen	173
A. Lösche, Leipzig: Einige Bemerkungen zum Bloch-Siegert-Effekt und über Auswirkung desselben auf Doppelfrequenzexperimente. Mit 4 Abbildungen	178
W. Burkhardt, Leipzig: Kernprozesse in Uranerzen	184
J. Auth, Berlin: Zur Diffusion der Ladungsträger in Photoleitern unter Berücksichtigung von Lokalniveaus	210
H. Friedrich und R. Seiwert, Berlin: Stöße zwischen angeregten Cadmium-Atomen und Caesium-Atomen. Mit 3 Abbildungen	215
H. Rother, Berlin: Über den Einfluß der Konvektion auf einen Lichtbogen. Mit 8 Abbildungen	230
G. List, Berlin: Zum Mechanismus des Felddurchschlages komprimierter Gase. Mit 3 Abbildungen	238
W. Hartmann, Dresden: Über einen Fotovervielfacher mit steuerbarer Kathodenfläche. Mit 1 Abbildung	247

Fortsetzung auf Umschlagseite III

1
4
20
26
42
45
53
60
70
80
93
129
142
144
167
173
178
184
210
215
230
238
247
III



G. Hertz.

A
6.

in
da
Hi
so
Ei
mi
sä
Na
di
st
m
R
tr

da
W
F
F
T
th

v
F
s
s
v
a
h
v
A
i
c
c
l

ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE * BAND 20, HEFT 1-6 * 1957

GUSTAV HERTZ

70 Jahre

Gustav Hertz, ein Neffe von Heinrich Hertz, wurde am 22. Juli 1887 in Hamburg geboren. Er besuchte das Realgymnasium des Johanneums daselbst und studierte von Ostern 1906 ab zunächst 2 Semester in Göttingen. Hier erfuhr er durch die Vorlesungen von Hilbert, Runge, Carathéodory, sowie im Kreise des Göttinger Mathematischen Vereins starke Anregungen. Ein Semester in München, in dem er in einem Seminar bei Sommerfeld — mit Debye als Assistenten — teilnahm, verschob sein ursprüngliches hauptsächlich der Mathematik geltendes Interesse in die Richtung der Physik. Nach Ableistung des einjährigen Militärdienstes ging er im Herbst 1908 an die Berliner Universität. Im Wehneltischen Praktikum lernte er die Assistenten J. Franck und R. Pohl kennen, die ihn endgültig für die Experimentalphysik gewannen. 1911 promovierte er mit einer unter der Leitung von Rubens durchgeführten Dissertation über das ultrarote Absorptionsspektrum des CO_2 .

Entscheidend für seine wissenschaftliche Entwicklung war es, daß kurz darauf J. Franck ihm vorschlug mit ihm gemeinsam dessen Arbeiten über die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gasmolekülen fortzuführen. Die Frucht dieser äußerst glücklichen Arbeitsgemeinschaft sind die berühmten Franck-Hertz-Versuche, die eine glänzende Bestätigung der Bohrschen Theorie lieferten und damit einen Markstein in der Entwicklung der Atomtheorie bilden.

Der erste Weltkrieg unterbrach diese Arbeiten. 1915 wurde Hertz schwer verwundet. Nach seiner Wiederherstellung habilitierte er sich 1917 an der Berliner Universität. Hier beschäftigte er sich kurze Zeit mit der Röntgenspektroskopie und erzielte als wichtigstes Resultat die Entdeckung der Abschirmungsdubletts in den Röntgenspektren. 1920 ging er nach Eindhoven, wo er in dem neugegründeten Laboratorium der Philips-Glühlampenfabriken arbeitete. Die industrielle Hochvakuumtechnik, die er dort kennenlernte, benutzte er, um die Elektronenstoßversuche unter reineren Bedingungen weiterzuführen. Die wesentlich verfeinerten Methoden lieferten die genauen Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Edelgase. Hierdurch war es ihm möglich, die bis dahin unbekannten Grundterme der optischen Spektren dieser Elemente durch elektrische Messungen festzulegen, die er später auch durch Spektralaufnahmen mit einem Vakuumspektrographen bestätigen konnte. Die schönen Demonstrationsversuche über das stufenweise Auftreten der Linien eines Spektrums bei den aus den Termen zu berechnenden Anregungsspannungen stammen ebenfalls aus dieser Zeit. Neben diesen Arbeiten beschäftigten ihn eine ganze Reihe von Problemen teils wissenschaftlicher, teils technischer Art.

Trotz der glänzenden Arbeitsbedingungen zog es Hertz zur akademischen Tätigkeit zurück und er nahm zunächst die Berufung an die Universität Halle an, obgleich der Lehrstuhl bezüglich der Ausstattung viel zu wünschen übrig ließ. Darum folgte er gern einem Ruf an die Technische Hochschule Berlin und trat dort sein Amt 1927 an.

Die Tätigkeit von Hertz an der T. H. Berlin ist in mehrfacher Hinsicht bedeutungsvoll gewesen. Die erste Zeit war dem Aufbau eines neuen Instituts für Physik gewidmet, das zu einem der bestestgerichteten Institute Deutschlands wurde. Doch war das nur der äußere Rahmen. Seine Aufgabe bestand in einer Neuorganisierung der Physikpflege von Grund auf. Bis dahin war die Unterrichtstätigkeit in der Physik höchst unbefriedigend. Sie beschränkte sich auf eine reine Zubringerarbeit für die technischen Lehrgebiete. Ein Studienfach Physik gab es nicht. Das wurde mit dem Eintritt von G. Hertz in Zusammenarbeit mit R. Becker anders. In kurzer Zeit entstand unter ihrer Leitung eine wertvolle wissenschaftliche Pflegestätte der Physik. Erwähnung verdient noch unser gemeinsames Kolloquium, das durch seine Vielseitigkeit und die Zwanglosigkeit der Aussprache einen beachteten Platz neben den berühmten Kolloquien der Universität und Dahlems einnahm. Seine Beliebtheit zeigte sich in der regelmäßigen Teilnahme zahlreicher jüngerer Physiker der Universität, der Kaiser-Wilhelm-Institute und der industriellen Forschungsinstitute, deren Namen heute weltbekannt sind. Der Einfluß von G. Hertz auf diese Veranstaltungen war dadurch gekennzeichnet, daß er keine Unklarheiten und halbverstandenen Dinge durchgehen ließ.

Im Laboratorium wandte sich Hertz einem Problem zu, das ihn schon in Eindhoven beschäftigt hatte, nämlich dem der Gasttrennung durch Diffusion. Er entwickelte die Diffusionskaskade, welche gegenwärtig in großem Maßstabe zur Trennung der Isotope des Urans benutzt wird. Er selbst hat mit seiner Apparatur die Trennung der Neon- und Wasserstoffisotope durchgeführt. Außer diesem Trennverfahren entwickelte er ein anderes, bei dem die Trennung in einem strömenden Dampf erfolgt. Er konstruierte nach diesem Prinzip eine Trennpumpe, die gleichzeitig eine teilweise Trennung der Isotope bewirkt und die zur Vervielfachung dieser Trennung in einer Kaskade notwendige Zirkulationsströmung erzeugt.

Diesem blühenden wissenschaftlichen Leben an der T. H. wurde bald nach 1933 ein Ende bereitet. Der Kreis löste sich auf. Hertz übernahm ein Forschungslaboratorium der Siemens-Werke, Becker wurde nach Göttingen versetzt und viele bedeutende Teilnehmer suchten ihr Heil im Ausland. In seiner neuen Stellung hatte Hertz die Möglichkeit mit einer Anzahl sehr guter Mitarbeiter und mit vorzüglichen technischen Hilfsmitteln weiter wissenschaftlich zu arbeiten. Unter seiner Leitung entstanden hier eine Reihe von schönen Arbeiten auf den Gebieten der Gasentladungen, der Feldelektronenemission, der Halbleiter sowie des Ultraschalls.

Nach Beendigung des zweiten Weltkrieges folgte Hertz einer Einladung in die Sowjetunion, wo er die Leitung eines wissenschaftlich-technischen Forschungsinstituts übernahm. 1954 nahm er einen Ruf an die Universität Leipzig an. Er ist z. Z. als erster Direktor des neu aufgebauten physikalischen Instituts tätig.

Anerkennung und Ehrungen sind ihm in reichem Maße zuteil geworden. Er erhielt 1926 — zusammen mit J. Franck — den Nobelpreis, 1951 den Leninpreis 2. Klasse, 1955 den Nationalpreis 1. Klasse, ferner 1951 die Planckmedaille und 1956 den Vaterländischen Verdienstorden in Gold. Er ist ordentliches Mitglied der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Sächsischen Akademie der Wissenschaften, der Akademie der Naturforscher „Leopoldina“, korrespondierendes Mitglied der Göttinger Akademie und Ehrenmitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

Gustav Hertz ist nun 70 Jahre, aber alt ist er nicht. Wer große Aufgaben vor sich sieht und die Fähigkeit fühlt die Erwartungen zu erfüllen, bleibt jung.

M. Volmer.

Freunde, Mitarbeiter und Schüler ehren den Jubilar, indem sie ihm die nachfolgenden wissenschaftlichen Ergebnisse ihrer Arbeit widmen.

Herausgeber und Verlag wünschen Gustav Hertz noch viele Jahre glücklichen Schaffens.

Unelastische Streuung von Photoneutronen im Energiebereich von 0,3 bis 1 MeV¹⁾

Von H. Pose und N. Glaskow

Mit 4 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Mit Photoneutronen der Energien von 0,26, 0,71 und 0,95 MeV wurden für 13 Elemente die Querschnitte für die unelastische Streuung gemessen. Für eine Anzahl dieser Elemente wurde die Lage einzelner Anregungsniveaus ermittelt und für einige Elemente die mittlere Energie der unelastisch gestreuten Neutronen bestimmt.

I. Einleitung

Über Messungen der unelastischen Streuung von schnellen Neutronen an einer Reihe von Atomkernen berichtet eine größere Zahl von Arbeiten. Insbesondere für Energien oberhalb einiger MeV sind zahlreiche Daten für die unelastischen Streuquerschnitte von Neutronen vorhanden. Jedoch beziehen sich nur wenige Untersuchungen auf die Beobachtung des Energiespektrums der gestreuten Neutronen, z. B. Poole²⁾, und auf geringe Neutronenenergie unterhalb 1 MeV³⁾. Aber gerade der Bereich geringer Neutronenenergien erscheint besonders interessant, weil hierbei nur ein oder wenige Energieniveaus angeregt werden, wodurch eine gute Messung der Energie und der Anregungswahrscheinlichkeit einzelner Niveaus erfolgen kann.

Als Grundlage für die theoretische Behandlung des Anregungsprozesses von Kernniveaus können die Überlegungen von Hauser und Feshbach⁴⁾ dienen. Die theoretischen Vorstellungen bezüglich des Prozesses der unelastischen Streuung beruhen auf der Annahme der Bildung eines Compound-Kerns, bestehend aus dem heranfliegenden Neutron und dem Streukern. Die Energie des auftreffenden Neutrons verteilt sich sehr schnell über die Nukleonen des Streukerns, mit ihm einen angeregten Zwischenkern bildend.

¹⁾ Die Arbeit wurde in den Jahren 1953 bis Anfang 1954 durchgeführt. Eine Veröffentlichung der experimentellen Ergebnisse geschah im Juni 1956 in der Zeitschrift „Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики“ (ЖЭТФ) Bd. 30, S. 1017.

²⁾ M. J. Poole, Philos. Mag. **44**, 1398 (1953); M. J. Poole, Philos. Mag. **48**, 1060 (1952).

³⁾ R. Batchelor, Proc. phys. Soc. (A) **69**, 214 (1956); R. M. Kiehn u. C. Goodman, Physic. Rev. **95**, 989 (1954).

⁴⁾ W. Hauser u. H. Feshbach, Physic. Rev. **87**, 366 (1952); L. Wolfenstein, Physic. Rev. **82**, 690 (1951).

Nach einer Zeit, die groß ist gegenüber der Zeit, die das Neutron zum Durchfliegen eines Weges von Kerndimension braucht ($\sim 10^{-21}$ sec), zerfällt der Compound-Kern und das Neutron fliegt weiter. Die Energie und die Winkelverteilung der hinausfliegenden Neutronen sowie der totale Wirkungsquerschnitt des Prozesses hängt ab von den Energie-, Drehimpuls- und den Paritäts-Differenzen zwischen dem Grundzustand des Streukerns und seinen angeregten Zuständen.

Ist die Neutronenenergie hoch, so sind die Streueffekte nicht mehr sehr empfindlich gegenüber den Eigenschaften der einzelnen, angeregten Zustände. In diesem Falle ist die Winkelverteilung der gestreuten Neutronen isotrop im Schwerpunktsystem. Jedoch ist die Energieverteilung der gestreuten Neutronen in hohem Grade abhängig von dem Abstand der Energieniveaus im Bereiche der Anregungsenergie. Derartige Prozesse sind für Neutronenenergien von einigen MeV für schwere Kerne beobachtbar. Die Unterscheidung einzelner, energetisch verschiedener Gruppen von Streuneutronen ist nicht mehr möglich, weil innerhalb der Breite der Energieverteilung der Primärneutronen schon mehrere Niveaus des Endkerns zur Anregung verfügbar sind. Das Spektrum der unelastisch gestreuten Neutronen wird deshalb kontinuierlich sein und sich von der Energie 0 bis zur Energie der auffallenden Neutronen erstrecken. Dieser Fall ist durch die statistische Theorie von Weißkopf⁵⁾ der quantitativen Behandlung zugänglich.

Komplizierter sind die Vorgänge bei der Streuung von Neutronen an mittelschweren Kernen. Für Neutronenenergien von einigen MeV kann der Endkern in einem unter mehreren möglichen Anregungszuständen zurückbleiben. Dementsprechend wird der Compound-Kern mehrere Gruppen unelastisch gestreuter Neutronen aussenden.

Der durch Einfang des schnellen Neutrons gebildete Compound-Kern besitzt eine Anzahl von Niveaus, deren Anregung genügend wahrscheinlich ist. Dem entspricht eine Anzahl von Bahndrehimpulsen, so daß der Zerfall bis zur Bildung des Endkerns unter Aussendung von Neutronen verschiedener Drehimpulse möglich wird. Zur vollständigen Beschreibung des Prozesses ist es daher notwendig, alle möglichen Werte von l für die gestreuten Neutronen zu berücksichtigen. Diese Aufgabe ist im allgemeinen schwer zu lösen, da vielfach die Zustände der Niveaus nicht genau bekannt sind, und da Experimente, die einzelne, benachbarte Neutronengruppen zu unterscheiden gestatten, schwer durchzuführen sind. In dieser Hinsicht liegen nur wenige Beobachtungen vor, die jedoch im wesentlichen recht gute Übereinstimmung mit der Theorie lieferten⁶⁾.

In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Nemirowsky⁷⁾ zu erwähnen, in der die Theorie des halbdurchsichtigen Kerns⁸⁾ durch Einführung eines verwachsenen Potentialwalles an Stelle des rechteckigen erweitert wird.

⁵⁾ V. F. Weißkopf, *Physic. Rev.* **52**, 295 (1937); J. Blatt u. V. F. Weißkopf, *Theoretical Nuclear Physics*, New York 1952.

⁶⁾ Vgl. H. H. Barschall, M. E. Battet, W. G. Bright, E. R. Graves, T. Jorgenson u. J. H. Marley, *Physic. Rev.* **72**, 881 (1947); R. M. Kiehn u. C. Goodman, *Physic. Rev.* **95**, 989 (1954).

⁷⁾ П. Е. Нemiровский, Доклады советской делегации на Женевской конференции 1955. Том: физические исследования. стр. 287. Москва 1955.

⁸⁾ H. Feshbach, C. E. Porter u. V. F. Weißkopf, *Physic. Rev.* **90**, 166 (1953); H. Feshbach, C. E. Porter u. V. F. Weißkopf, *Physic. Rev.* **96**, 448 (1954).

Bei hohen Energien geht das verwendete Modell in das optische über. Für geringe Neutronenenergien ergeben sich jedoch Querschnitte der unelastischen Streuung, die wesentlich von denen abweichen, die mit Hilfe eines Kernmodells mit rechteckiger Potentialmulde erhalten wurden. Die Wiedergabe der experimentellen Resultate mit Hilfe dieses Modells ist recht befriedigend.

Zur Beschreibung niedriger, angeregter Zustände bei schweren Kernen ist das von A. Bohr⁹⁾ vorgeschlagene, kollektive Kernmodell sehr erfolgreich gewesen. Von D. M. Brink¹⁰⁾ ist dieses Modell zur Berechnung unelastischer Streuung durch Neutronen herangezogen worden. A. Bohrs Annahme ist die, daß die angeregten Zustände verschiedenartige, kollektive Bewegungsformen der Kernoberfläche sind, die bei schweren Kernen von der Rotation größerer, elliptischer Deformationen herrühren.

Unter diesen Annahmen hat ein auf den Kern treffendes Neutron folgende Möglichkeiten: es kann elastisch gestreut werden, es kann absorbiert werden und einen Compound-Kern bilden. Es besteht jedoch noch die Möglichkeit der unelastischen Streuung an der Kernoberfläche, wobei eine Oberflächenschwingung angeregt wird. Der letztere Vorgang kann folgendermaßen veranschaulicht werden: Das Neutron tritt in den Kern ein und wird innerhalb der Wände reflektiert. Wenn der Kern nicht sphärisch ist, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß er in Rotation oder in Schwingungen versetzt wird. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß wird dann groß werden, wenn der Betrag des Kernradius Anlaß zur Ausbildung stehender Wellen im Kerninneren gibt und somit die Zahl der Reflektionen groß wird. Die Rechnungen von Brink ergaben, daß im Bereich der Atomgewichte um $A = 150$ und $A = 240$ merkbare Anregungen von Oberflächenrotationen zu erwarten sind. Am Beispiel des Urans konnte R. Batchelor¹¹⁾ kürzlich den experimentellen Nachweis für die Anregung von Oberflächen-Rotationen mit Energiewerten um 50 keV erbringen.

Für den Experimentator ergeben sich demnach folgende Aufgaben:

1. Messung des totalen Querschnittes der unelastischen Streuung für einen weiten Bereich der Primärenergien. Diese Aufgabe ist, insbesondere im Energiebereich oberhalb 1–2 MeV, bereits für eine große Anzahl von Kernen bearbeitet worden. Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, diese Messungen auf Energien unterhalb 1 MeV zu erweitern, was für 13 Elemente durchgeführt wurde.

2. Ermittlung der Anregungsfunktionen einzelner Niveaus und des Spektrums der unelastisch gestreuten Neutronen. Derartige Messungen sind schwierig durchzuführen, weil sie eine hohe Genauigkeit bezüglich der Bestimmung der Neutronenenergien erfordern. Auf dem Umweg über die Messung der γ -Strahlung sind für einige Kerne, bei denen die Niveaus bei höheren Energien liegen und genügend weit voneinander getrennt sind, zuverlässige Ergebnisse erzielt worden. Die vorliegenden Messungen gestatten für einige Kerne mit genügend hohen Niveaus bei Primärenergien unter 1 MeV die energetische Lage der Niveaus und die unelastischen Streuquerschnitte für die verwendeten Primärenergien zu bestimmen.

⁹⁾ A. Bohr, K. Danske Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **26**, No. 14 (1952); A. Bohr u. B. R. Mottelson, Physic. Rev. **89**, 316 (1953).

¹⁰⁾ D. M. Brink, Proc. physic. Soc. (A.) **68**, 994 (1955).

¹¹⁾ R. Batchelor, Proc. physic. Soc. (A.) **69**, 214 (1956).

Die dritte Aufgabe, für die unelastisch gestreuten Neutronen bei einzelnen Kernniveaus die Winkelverteilung der Streuung zu messen, ist zunächst noch nicht gelöst.

Neben diesen theoretischen Zielen derartiger Messungen bestehen jedoch noch durchaus wichtige, rein experimentelle, nämlich die Bestimmung kernphysikalischer Konstanten. Beispielsweise werden bei der Konstruktion von Kern-Reaktoren mannigfache, konstruktive Materialien verwendet, deren Eigenschaften bekannt sein müssen. Da die unelastische Streuung einen Bremsvorgang für die Primärneutronen bedeutet, sind Messungen des unelastischen Streuquerschnittes, des Energieverlustes bei der Streuung und des Streuspektrums für Primärneutronen im Bereich des Spektrums der Spaltneutronen von erheblichem Interesse.

Für Energien unterhalb von 1 MeV fehlen Messungen der unelastischen Neutronenstreuung noch weitgehend.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Messungen, die diese Lücke etwas ausfüllen. Für 13 Elemente und für die Neutronenenergien von 1 MeV, 0,77 MeV und 0,3 MeV wurden Untersuchungen angestellt. Es wurden Ergebnisse für die unelastischen Streuquerschnitte erzielt, weiterhin konnte für eine Anzahl von Elementen die Lage der Anregungsniveaus ermittelt werden und schließlich wurde für einige Elemente die mittlere Energie der unelastisch gestreuten Neutronen bestimmt.

Neutronenquellen und Meßverfahren

Als Quellen monochromatischer Neutronen wurden Photoneutronen verwendet und zwar $\text{Na}^{24} + \text{Be}$, $\text{La}^{140} + \text{Be}$ und $\text{Na}^{24} + \text{D}_2\text{O}$. Für einige, vorbereitende Messungen wurde ein relativ schwaches $\text{MsTh} + \text{Be}$ -Präparat verwendet, das Photoneutronen einer Energie von etwa 0,9 MeV lieferte. Aus der Energie der γ -Strahlen, E_γ , und der Energietönung der $(\gamma - n)$ -Reaktion Q ergibt sich die Energie der Photoneutronen zu:

$$E = \frac{A-1}{A} \left[E_\gamma - Q - \frac{E_\gamma^2}{1862(A-1)} \right] + \delta. \quad (1)$$

A ist das Atomgewicht des verwendeten Materials (Be oder D) und δ ein Faktor, der die Abhängigkeit der Neutronenenergie vom Winkel θ zwischen dem γ -Strahl und dem emittierten Neutron berücksichtigt.

$$\delta = E_\gamma \cdot \cos \theta \left[\frac{2(A-1)(E_\gamma - Q)}{931 A^2} \right]^{1/2} \approx 10^{-2} E_\gamma. \quad (2)$$

Mit E_γ (Na^{24}) = 2,76 MeV, E_γ (La^{140}) = 2,49 MeV, Q (Be) = 1,63 MeV und Q (D) = 2,18 MeV [vgl. ¹²⁾] ergeben sich die Werte der Tab. 1.

Tabelle 1

Quelle	Halbwertszeit	Max. Energie der Neutronen MeV	Mittl. Energie der Neutronen MeV
$\text{Na}^{24} + \text{Be}$	14,8 h	$1,02 \pm 0,003$	0,95
$\text{La}^{140} + \text{Be}$	40 d	$0,77 \pm 0,002$	0,71
$\text{Na}^{24} + \text{D}_2\text{O}$	14,8 h	$0,29 \pm 0,03$	0,26

¹²⁾ L. Elliott u. M. Deutsch, Physic. Rev. **63**, 386 (1943); A. Wattenberg, Physic. Rev. **71**, 947 (1947); A. O. Hanson, Physic. Rev. **75**, 1794 (1949).

Die aus Gl. (2) folgende Verbreiterung der Neutronenenergie ist sehr gering, obwohl für die Quellen, die aus allseitig mit Be bzw. D_2O umgebenen Präparaten bestehen, $\Delta E = 2 \delta$ wird. Aus Gründen der Ausbeute an Neutronen kann jedoch die Wandstärke des Be oder D_2O nicht zu klein gewählt werden, so daß elastische Zusammenstöße der Photoneutronen im Target-Material und in der Substanz des Präparates auftreten. Die Präparate hatten Kugelform. Der innere Durchmesser der Be-Hohlkugeln betrug 30 mm bei 10 mm Wandstärke. Das Präparat befand sich im Zentrum der Be-Kugel und bestand aus Ni-Hohlkugeln, die mit 13 g Na gefüllt waren. Die Rechnung ergibt, daß 34% aller Neutronen eine einmalige Streuung am Be erfahren, 3% am Na einmal gestreut werden. Über die Hälfte aller Neutronen verläßt dabei die Quelle ohne Streuung. Mit Hilfe dieser Daten ist die in Tab. 1 verzeichnete, mittlere Energie der Photoneutronen errechnet worden.

Das Prinzip des Meßverfahrens war folgendes: Im Zentrum des in Kugel-form verwendeten Materials befand sich das Neutronenpräparat. In einem Abstand davon war die kugelförmige Ionisationskammer aufgestellt. Die von den einfallenden Neutronen mit den Atomkernen des Kammergases (H_2 oder He) erzeugten Rückstoßkerne wurden durch ihre ionisierende Wirkung gemessen. Die Messung der Ionisation einzelner Rückstoßkerne geschah mit Hilfe eines Proportionalverstärkers, die Analyse der Impulsgrößen mit einem Impulsanalysator von 20 Kanälen.

Der Gang der Messungen war folgender:

Zunächst wurde das Neutronenspektrum der Quelle ohne Streumaterial gemessen, dann wurde die Quelle mit dem kugelförmigen Streuer umkleidet und nunmehr das durch den Streuer veränderte Spektrum aufgenommen. Aus dem Vergleich beider Spektren ließen sich der Querschnitt für die unelastische Streuung und das Spektrum der gestreuten Neutronen ermitteln. Die sehr intensive γ -Strahlung der Präparate ließ jedoch keine befriedigende Messung des primären Neutronenspektrums zu. Durch Messungen an verschiedenen Materialien wurde festgestellt, daß Wismut, Blei und Nickel bei Neutronenenergien von etwa 0,88 MeV ($MsTh + Be$) gleiche Streuspektren zeigten. Dies ist nur dann wahrscheinlich, wenn alle drei Materialien keinen merkbaren Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung bei dieser Energie besitzen. Es wurde daher eine große Hohlkugel aus Blei mit 23 cm innerem

Durchmesser und 10 cm Wandstärke, bestehend aus zwei Halbkugeln, hergestellt, die im Inneren die zu untersuchenden, kugelförmigen Streuer und die Präparate aufnahm (Abbildung 1). (Bei Neutronenenergien von 1 MeV zeigte sich ein kleiner, unelastischer Streueffekt auch beim

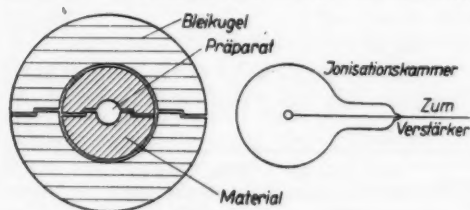


Abb. 1. Versuchsanordnung

Blei. Er wurde ermittelt durch Messungen mit Bleikugeln verschiedener Dicken.)

Die Ionisationskammern, über die weiter unten eingehend berichtet wird, waren kugelförmig gestaltet. Auf diese Weise ergab sich eine weitgehende

Unabhängigkeit ihrer Empfindlichkeit von der Einfallsrichtung der Neutronen.

Zur Verstärkung der Kammerimpulse diente ein stabiler, stark gegengekoppelter Proportionalverstärker. Die Ausgangsimpulse wurden bei den ersten Messungen mit Hilfe eines Schleifen-Oszillographen registriert, später mit einem Impuls-Analysator aufgenommen.

Die Anforderungen an den Impulsanalysator waren hinsichtlich des zeitlichen Auflösungsvermögens nicht groß, denn die Zahl der pro 1 Stunde zu registrierenden Teilchen betrug etwa 5000–10000. Jedoch waren die Registrierungen verhältnismäßig langdauernd — 30–60 min —, so daß eine hohe zeitliche Konstanz verlangt wurde. Zur Messung wurden 2 verschiedene Typen von Analysatoren mit Amplituden-Diskriminatoren und 20 Kanälen verwendet. Ein dritter Analysator verwendete eine Oszillographenschleife, deren Lichtzeiger einen in 20 Teile unterteilten Bereich überstrich, wobei jeder Bereich den Lichteindruck mit Hilfe eines „Lichtleiters“ je einer Photodiode zuführte. Da die Kammerimpulse in Rechteckimpulse umgewandelt waren, genügte eine grobe Diskriminierung, um nur den horizontalen Teil des rechteckigen Lichtimpulses wirksam zu machen. Dieser verhältnismäßig einfache Analysator erwies sich als sehr konstant.

Zur Kontrolle der Kanalbreiten wurde ein „künstliches Impulsspektrum“ verwendet, das auf elektromechanischem Wege mit Hilfe eines mechanischen Quecksilberunterbrechers erzeugt wurde. Durch Verwendung von Batterien, die mit einem Normalelement kontrolliert wurden, konnten die Amplituden dieses Impulsgebers sehr genau festgelegt werden. Durch Antrieb eines kalibrierten Potentiometers mit einem Synchronmotor wurde eine bezüglich ihrer Amplitude linear wachsende Impulsfolge von etwa 50 Impulsen pro 1 sec erzeugt. Die Gesamtzahl der Impulse für den Bereich der 20 Kanäle betrug etwa 10000, so daß auf jeden Kanal etwa 500 Impulse entfielen. Dieses Impulsspektrum wurde vor und nach jeder Messung auf Analysator oder Verstärker und Analysator gegeben und mit seiner Hilfe die Breite der einzelnen Kanäle registriert bzw. korrigiert. Erst die Verwendung dieser Kontrollmethode ergab zuverlässige, gut reproduzierbare Meßresultate.

Die neueren Methoden der Amplitudenanalysatoren, insbesondere die nach dem Vorschlag von Wilkinson¹³⁾ konstruierten Analysatoren nach dem Prinzip der Amplituden-Zeit-Transformation, erscheinen hinsichtlich ihrer Arbeitsweise wesentlich stabiler¹⁴⁾.

Zur Zeit der Durchführung dieser Messungen lagen jedoch Erfahrungen mit diesen Geräten nicht vor.

Konstruktion und Arbeitsweise der Ionisationskammer

Die bei der elastischen Streuung von Neutronen an leichten Kernen erzeugten Rückstoßkerne können zur Bestimmung der Energien von Neutronen verwendet werden. Viel angewendet wird die Streuung von Neutronen an Wasserstoffkernen, weil in diesem Falle die Energieübertragung vom Neutron auf den Kern die größtmögliche wird und weil der Zusammenhang zwischen

¹³⁾ D. H. Wilkinson, Proc. Cambridge philos. Soc. **46**, 508 (1950); D. H. Wilkinson, J. sci. Instrum. **27**, 36 (1950).

¹⁴⁾ Vgl. A. A. Санин, Успехи физич. Наук **54**, 619 (1954).

der Energie der Neutronen und der gestoßenen Protonen besonders einfach ist¹⁵⁾. Auch der elastische Streuquerschnitt hat für Neutronen von 1 MeV den verhältnismäßig hohen Betrag von etwa 4 Barn.

Ist, wie das beim Wasserstoff bis zu hohen Neutronenenergien der Fall ist, die Streuung im Schwerpunktsystem isotrop, so nimmt die Energieverteilung der Rückstoßprotonen im Laboratoriumssystem eine besonders einfache Form an, wenn das Spektrum der einfallenden Neutronen nur Teilchen einer Energie E_0 enthält. Enthält die Ionisationskammer $N \cdot V$ Wasserstoffatome, ist $\varphi(E_0)$ die Anzahl der in die Kammer treffenden Neutronen der Energie E_0 und $\sigma(E_0)$ der Querschnitt für die elastische Streuung von Neutronen der Energie E_0 an Wasserstoffkernen, so erhält man für das Spektrum der Rückstoßprotonen, $P(E_0, E)$:

$$P(E_0, E) dE = \frac{N \cdot V \cdot \varphi(E_0) \cdot \sigma(E_0)}{E_0} dE \quad (3)$$

$$\text{für } E < E_0 \text{ und } P(E_0, E) = 0 \text{ für } E > E_0.$$

Besteht das Spektrum der Primärneutronen nicht nur aus Teilchen der Energie E_0 , sondern aus Teilchen verschiedener Energien, so überlagern sich die Spektren der Rückstoßprotonen und man erhält:

$$P(E) dE = \int_{E_0}^{\infty} P(E_0, E) dE_0 dE = N \cdot V \cdot dE \int_{E_0}^{\infty} \frac{\varphi(E_0) \cdot \sigma(E_0)}{E_0} dE_0. \quad (4)$$

Durch Differentiation erhält man:

$$\varphi(E) = \frac{d}{dE} P(E) \cdot \frac{E}{N \cdot V \cdot \sigma(E)}. \quad (5)$$

Das gesuchte Neutronenspektrum, $\varphi(E)$, ergibt sich durch Differentiation des beobachteten Protonenspektrums, $P(E)$. Zur Ermittlung eines komplizierteren Neutronenspektrums ist daher eine sehr genaue Messung des Spektrums der Rückstoßprotonen notwendig. Um diese zu erreichen, müssen die Arbeitsbedingungen und Konstruktion der Ionisationskammern den experimentellen Erfordernissen sehr gut angepaßt werden.

Die wesentlichsten Bedingungen für die Ionisationskammer waren geringe Empfindlichkeit gegenüber der γ -Strahlung, Unabhängigkeit von der Richtung der einfallenden Neutronen, geringer Influenzeffekt durch die positiven Ionen ($< 5\%$) und kleiner „Wandeffekt“, veranlaßt durch teilweise Abbremsung der Teilchenbahnen in den Kammerwänden. Ein brauchbarer Kompromiß zwischen diesen Bedingungen ließ sich, nach einer Reihe systematischer Untersuchungen methodischen Charakters, für kugelförmige Kammern finden.

Diese Kammern hatten einen Durchmesser von etwa 20 cm und waren aus Glas, das an der Innenwand mit einer aufgedampften Silberschicht bedeckt war, hergestellt. Zur Erhöhung ihrer Festigkeit und zum Schutze der Umgebung wurden sie von außen mit einer Schicht von Kupfer elektrolytisch bedeckt.

Die Füllung der Kammern wurde aus hochgereinigten Gasen, die Elektronenleitfähigkeit zeigten, hergestellt. Außer Wasserstoff wurde, zur Ver-

¹⁵⁾ Siehe E. Baldinger, P. Huber u. H. Staub, *Helv. phys. Acta* 11, 245 (1938).

ringerung der Länge der Teilchenbahnen, Argon verwendet. Die Füllung der Kammern bestand aus 1–2 Atm Wasserstoff und 4–5 Atm Argon.

Um die Ionisationseffekte der γ -Strahlen klein zu halten, war es wichtig, möglichst kurzzeitige Impulse zu erhalten. Dies gelang nur durch Anwendung verhältnismäßig hoher Kammerspannungen, etwa 5–10 kV. Bei dem großen Volumen und den im Verhältnis hierzu nicht geringen Drucken waren bereits die Ionisationseffekte einzelner Sekundärelektronen merkbar, die sich bis etwa 200 keV erstreckten. Die Arbeit der unter diesen Bedingungen hergestellten Kammern befriedigte daher nicht sehr, die Protonenspektren waren gut meßbar, jedoch zeigten sich erhebliche Abweichungen von der zu erwartenden Rechteckform.

Mit ungleich besserem Erfolg wurde Helium als Füllgas verwendet. Die Heliumkerne nehmen beim zentralen Stoß noch 64% der Neutronenenergie auf und haben den Vorteil einer, gegenüber Wasserstoff, etwa 6fach geringeren Weglänge für Neutronen von 1 MeV und Zentralstoß. Um den Wandeffekt klein zu halten, genügte daher eine Kammerfüllung mit He von 4–5 Atm Druck. Jedoch zeigt He im Bereich von etwas über 1 MeV für Neutronen eine starke, anomale Streuung¹⁶⁾.

An Stelle von Rechteckkurven erhält man für die Rückstoßkerne Kurven, die nach kleinen Energien und großen Energien hin ansteigen (vgl. Abb. 2 und 3). Eine genauere Analyse der Daten von Adair ergab, daß das Spektrum der Rückstoßkerne des He im Energiebereich von etwa 0,3–0,9 MeV eine verhältnismäßig einfache Form besitzt: für alle Neutronenenergien des genannten Bereiches ist die Verteilungsfunktion der He-Rückstoßkerne mit ausreichender Annäherung durch einen Kurvenzug darstellbar, der annähernd geradlinig ist.

Für monochromatische Neutronen (Primärspektrum) läßt sich demnach das Spektrum der He-Kerne darstellen durch:

$$P_1(E) = f(E) \cdot N \cdot V \cdot \varphi(E_0). \quad (6)$$

Für ein kompliziertes Spektrum:

$$P_2(E) = f(E) \cdot N \cdot V \cdot \int_E^{E_0} \varphi(E_0) dE_0. \quad (7)$$

Hieraus folgt für das Spektrum der Neutronen:

$$\varphi(E) = - \frac{d}{dE} \left(\frac{P_2}{P_1} \right). \quad (8)$$

Man sieht, daß auf diese Weise die Ermittlung des Neutronenspektrums aus dem Spektrum der He-Kerne in ähnlicher Weise, wie beim Wasserstoff, möglich ist. Es sind jetzt jedoch 2 Meßreihen erforderlich, eine mit dem monochromatischen Spektrum — P_1 — der Primärneutronen, die zweite mit dem durch unelastische Streuung veränderten Neutronenspektrum. Dieses Meßverfahren wurde für die Neutronen der Energien von 0,71 und 0,95 MeV angewendet.

¹⁶⁾ H. Staub u. W. E. Stephens, *Physic. Rev.* **55**, 136 (1939); H. Barschall u. M. H. Kanner, *Physic. Rev.* **58**, 590 (1940); J. A. Wheeler u. H. H. Barschall, *Physic. Rev.* **58**, 682 (1940); T. A. Hall u. P. G. Koontz, *Physic. Rev.* **72**, 196 (1947); S. Boshkin, F. P. Mooring u. B. Petree, *Physic. Rev.* **82**, 378 (1951); R. K. Adair, *Physic. Rev.* **86**, 155 (1952).

Für Neutronenenergien von 0,26 MeV erwies es sich als zweckmäßiger, Kammern mit Füllungen von Wasserstoff zu verwenden. Da die Reichweite der Protonen von 0,26 MeV nur knapp 2 mm beträgt, war es leicht, bei mäßigen Drucken (1,5–2 Atm) genügend kurze Bahnlängen und damit kleine Wandeffekte zu erhalten.

Außer den beschriebenen, aus Glas angefertigten wurden auch einige aus Messing und aus Stahl hergestellte Kammern verwendet. Der durch die γ -Strahlung verursachte Rauschpegel und die Zahl der aufgelösten Sekundärelektronen-Impulse erwiesen sich bei den Metallkammern jedoch als nicht so günstig.

Die Volumenverteilung in der Kugel ergibt, daß der Hauptteil der Rückstoßkerne in größerem Abstand vom Zentrum erzeugt wird, während der Hauptteil des Ladungsanstieges in geringem Abstand von der Zentralelektrode liegt. Der Spannungsanstieg für das einzelne Teilchen besteht demnach aus einem langen, sehr schwach ansteigendem Teil und einem kurzen, steil ansteigendem Teil. Etwa 95% des gesamten Impulsanstieges entfallen auf die letzten 15% der Impulsdauer. Das ergibt die Möglichkeit, verhältnismäßig kurze Zeitkonstanten des Verstärkers zu wählen. Durch Rechnung und Experiment wurden die Anteile des steilen Impulsanstieges zu etwa 1μ sec bestimmt. Bei der Gleichartigkeit der Impulsanstiege sollte man ein differenzierendes Glied verwenden können. Um jedoch auch mehr im Zentrum gelegene Bahnen sauber verstärken zu können, wurde mit Zeitkonstanten von etwa 3μ sec gearbeitet.

Meßergebnisse

Ist N_1 die Zahl der ohne Streuer gemessenen Rückstoßkerne und N_2 die Zahl der mit Streuer gemessenen Rückstoßkerne, die ja nach Gl. (3) und (6) proportional zur Zahl der einfallenden Neutronen sind, so erhält man folgende, einfache Beziehung:

$$N_2(E_0) = N_1(E_0) \cdot e^{-n \cdot l \cdot \sigma_u} \quad (9)$$

n ist die Zahl der Streuatome in der Kammer, σ_u der Querschnitt für die unelastische Streuung. l ist der mittlere Weg der Neutronen durch den Streukörper, der sich aus den Diffusionsgleichungen zu

$$l = \frac{R_1^2}{2\lambda_1} + \frac{R_2^2}{\lambda_2} - \frac{R_1^2}{\lambda_2(R_2 + 0,7\lambda_2)} \quad (10)$$

ergibt. R_1 und λ_1 bedeuten Radius und Transport-Weglänge für den Streuer, R_2 und λ_2 Radius und Transport-Weglänge für die äußere Blei-Abschirmung.

Der Einfluß des kleinen Volumens im Zentrum des Streuers, der das Präparat enthält, ist vernachlässigt. Für den Querschnitt der unelastischen Streuung ergibt sich:

$$\sigma_u = \frac{1}{n \cdot l} \cdot \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right) \quad (11)$$

Da die Dicken der verwendeten Streumaterialien in der Größenordnung von wenigen Transport-Weglängen lagen, ist die Ermittlung von l auf Grund von Diffusionsrechnungen nicht genau. Vergleiche mit komplizierteren Rechnungen zeigten jedoch, daß der durch die Diffusionsnäherung in l hervorgerufene Fehler in den vorliegenden Fällen vernachlässigt werden kann. Auch das Exponentialgesetz Gl. (9) ist für große σ_u und große Streuerdicken

nicht richtig, doch ist die Veränderung des Primärspektrums infolge unelastischer Streuung bei den vorliegenden Messungen zu klein, als daß eine Korrektur des Exponentialgesetzes nötig wäre.

Schließlich gehen die Absorptionsquerschnitte für Neutronen direkt in den Exponenten der Formel 9 ein. Die Absorptionsquerschnitte sind in dem untersuchten Energiegebiet klein. Sie wurden durch besondere Messungen bestimmt und jeweils berücksichtigt.¹⁷⁾

Die Meßfehler sind im wesentlichen bedingt durch die Genauigkeit, mit der die Ausmessung der Spektren der Rückstoßkerne erfolgen kann. Dieser Fehler ergab sich als $< 5\%$. Da in die Ermittlung von l die Transport-Weglänge eingeht, ist hierin eine größere Unsicherheit vorhanden,

da diese Größe nicht besser als bis auf $\sim 10\%$ genau bekannt ist¹⁸⁾. Durch mehrfache Wiederholung der Meßreihen mit verschiedenen Anordnungen hinsichtlich der Geometrie und der Streuer versicherten wir uns der guten Reproduzierbarkeit der Messungen. In Tab. 2 sind die erhaltenen Werte für die Querschnitte der unelastischen Streuung mit den errechneten Fehlern wiedergegeben.

Tabelle 2
Unelastische Streuquerschnitte σ_u in Barn

Element	Neutronenenergie		
	0,3 MeV	0,77 MeV	1 MeV
Uran	$0,4 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,5$
Wismut	0	0	$< 0,1$
Blei	0	$< 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
Quecksilber	$0,1 \pm 0,06$	$0,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,4$
Antimon	0	$0,4 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,3$
Wolfram	$0,4 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,8$
Zinn	0	$< 0,1$	$0,4 \pm 0,2$
Cadmium	$< 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$
Kupfer	0	0	$0,2 \pm 0,1$
Nickel	0	0	$< 0,1$
Eisen	0	0	$0,3 \pm 0,1$
Aluminium	0	$< 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
Natrium	0	$< 0,2$	$0,4 \pm 0,2$

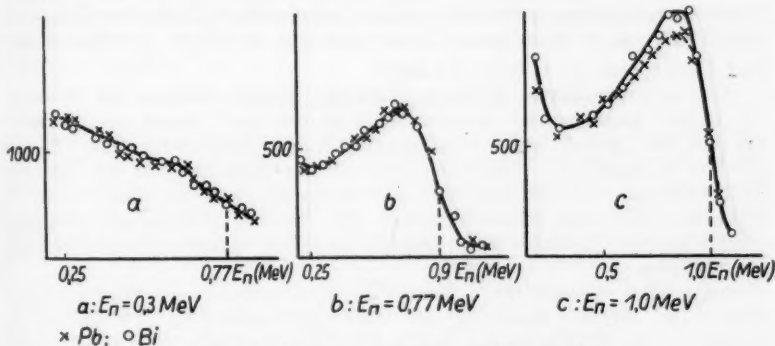


Abb. 2. Impulsspektren für Bi- und Pb-Absorber

¹⁷⁾ Für die Messung einer Reihe von Absorptionsquerschnitten, insbesondere im Hinblick auf die von uns verwendeten Materialien, danken wir T. S. Belanowa. Die Veröffentlichung der Ergebnisse wird in anderem Zusammenhang erfolgen.

¹⁸⁾ H. Barschall, J. Manley u. V. Weißkopf, Physic. Rev. **72**, 875 (1947); H. Feshbach u. V. Weißkopf, Physic. Rev. **76**, 1550 (1949); M. Walt u. H. Barschall, Physic. Rev. **93**, 1063 (1954).

Als Beispiele sind zwei Meßreihen, und zwar für Blei und Wismut und für Wolfram in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. In Abb. 2 erkennt man, daß für Neutronenenergien von 0,3 MeV (Wasserstoffkammer) und 0,77 MeV (He-Kammer) die Spektren der Rückstoßkerne für Streuer aus Blei und aus Wismut zusammenfallen. Bei einer Neutronenenergie von 1 MeV erkennt man den Einfluß der unelastischen Streuung: die mit Pb-Streuer gemessene Kurve liegt deutlich tiefer, als die für Bi, mündet jedoch im Bereich von $\sim 0,45$ MeV wieder in diese ein. Das heißt, daß für Energien $< 0,77$ MeV für Blei kein merkbarer, unelastischer Streuquerschnitt vorhanden ist. Bei Neutronenenergien von 1 MeV ist ein deutlicher Effekt unelastischer Streuung beobachtbar.

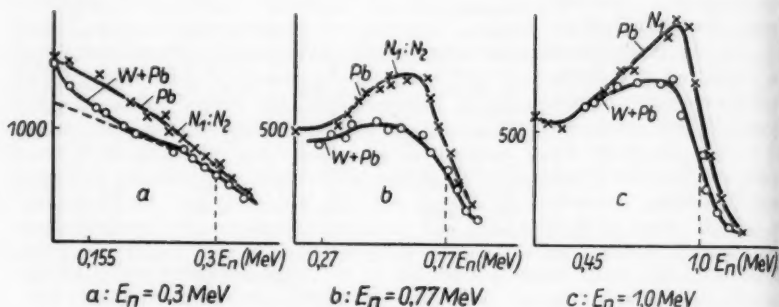


Abb. 3. Impulsspektren für Pb- und (W + Pb)-Absorber (N_1 bzw. $N_1:N_2$ bezeichnen den Bereich, der für die Ermittlung des Querschnitts herangezogen wurde)

Wie aus der Zeichnung erkennbar ist, ergibt sich $N_1/N_2 = 1,1$ [Gl. (11)]. Unter Vernachlässigung des Absorptionsquerschnittes von Blei für Neutronen von 1 MeV, $\sigma_a = 20$ m Barn, ergibt sich mit $n = 0,33 \cdot 10^{24}$ Kernen/cm³ und $\bar{l} = 14,7$ cm, $\sigma_u = 0,2 \pm 0,1$ Barn.

Um zu kontrollieren, ob der unelastische Streuquerschnitt des Wismuts, wie es hier geschehen ist, vernachlässigt werden darf, wurde eine Meßreihe nur mit Blei, jedoch von 3 verschiedenen Kugeldurchmessern, 150, 190 und 230 mm durchgeführt. Hierdurch ließ sich das Spektrum für die Bleidicke Null extrapolieren, das innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem durch Bi filterten Spektrum übereinstimmte. Da Blei die γ -Strahlung genügend stark absorbiert, konnten diese Versuche ohne den äußeren Bleimantel angestellt werden.

Als zweites Beispiel (Abb. 3) seien die Meßergebnisse mit Wolfram angeführt. Der Streuer, bestehend aus zwei Halbkugeln von 220 mm Durchmesser, ist mit Wolframpulver der Dichte $5,47$ g/cm³ gefüllt. Wie man sieht, ist schon bei einer Neutronenenergie von 0,3 MeV ein deutlicher Unterschied zwischen dem Primär- und dem Streuspektrum vorhanden. Etwa 25% der Neutronen des Streuspektrums sind bezüglich ihrer Energien um mehr als 100 keV nach links verlagert. Das Spektrum läßt erkennen, daß die Energieverluste der Neutronen etwa 145 ± 20 keV betragen. D. h., daß nur ein niedriges Niveau von etwa 145 keV angeregt ist. Für N_1/N_2 wurde 1,25 gefunden.

Mit $n = 0,018 \cdot 10^{24}$ Kerne/cm³ und $\bar{l} = 24$ cm ergibt sich, unter Abzug des Absorptionsquerschnittes für Wolfram von $\sigma_a = 0,09$ Barn für Neutronen-energien von 0,3 MeV, $\sigma_s = 0,4 \pm 0,2$ Barn.

In analoger Weise erhält man für Neutronen der Energie 0,77 MeV mit $\bar{l} = 16$ cm, $\sigma_a = 10$ m Barn und $N_1/N_2 = 1,45$ den Wert von $1,3 \pm 0,4$ Barn für den unelastischen Streuquerschnitt. Die mittlere Energie der gestreuten Neutronen beträgt ~ 400 keV.

Für Neutronen der Energie von 1 MeV erhält man $\sigma_s = 2,6 \pm 0,8$ Barn. Die mittlere Energie der Streuneutronen beträgt ~ 550 keV. Hierbei ergab sich $N_1/N_2 = 1,4$, $\bar{l} = 11$ cm, wobei noch die unelastische Streuung mit $\sim 0,2$ Barn für $E_n = 1$ MeV im Bleischirm in Abzug zu bringen war.

Aus den Beispielen der Abb. 2 läßt sich recht gut die Leistungsfähigkeit des Meßverfahrens erkennen. Aus den Abb. 2a und 2b für die Neutronen-energien von 0,3 und 0,77 MeV erkennt man sehr deutlich das völlige Zusammenfallen der Kurven für Blei und für Wismut. Ebenso deutlich zeigt sich für Neutronen von 1 MeV (Abb. 2c) der Unterschied zwischen den beiden Meßkurven. Die Ermittlung des unelastischen Streuquerschnittes, die ja aus dem Verhältnis der Teilchenzahlen in der Umgebung des Maximums geschieht, ist mit genügender Sicherheit möglich. Will man jedoch durch Differenzieren des Verhältnisses N_1/N_2 das Spektrum der gestreuten Neutronen bestimmen, so erkennt man leicht, daß hierzu die Meßgenauigkeit keineswegs ausreicht. Es läßt sich allenfalls sagen, daß die Energieverluste der unelastisch gestreuten Neutronen im Mittel den Betrag von etwa 200 keV überschreiten. Da bei einer Neutronenenergie von 0,77 MeV keine merk-
baren Energieverluste der Neutronen eintreten, sollte die Höhe des ersten Niveaus beim Blei nicht tiefer als etwa 0,75 MeV liegen, jedoch merkbar tiefer, als 1 MeV. Weitere Aussagen ermöglichen die Messung nicht. Günstiger sind die Messungen an Wolfram, da hier der Querschnitt der unelastischen Streuung größer ist, so daß etwa 40% der Neutronen unelastisch gestreut werden (Abb. 3). In diesem Falle lassen sich bessere Angaben über das Streuspektrum machen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Querschnitte für die unelastische Streuung von Neutronen der Energie von 1 MeV sind für eine Anzahl von Elementen durch Walt und Barschall¹⁹⁾, durch Beyster, Henkel und Nobles²⁰⁾ und für Uran durch Batchelor¹¹⁾ gemessen worden. Ihre Ergebnisse fallen mit den hier wiedergegebenen innerhalb der Fehlergrenzen gut zusammen, mit Ausnahme von Hg, wo der Wert von Walt und Barschall 0,9 Barn beträgt, gegenüber 1,5 Barn bei diesen Messungen, von Al, wo Beyster und Mitarbeiter 0,04 Barn finden, an Stelle von 0,2 Barn bei den vorliegenden Messungen und von Sn, bei dem die drei Werte von Beyster (0,1 Barn), von Walt und Barschall (0,7 Barn) und von uns (0,4 Barn) erheblich untereinander abweichen. Walt und Barschall, die die unelastischen Streuquerschnitte indirekt aus der Differenz von totalem Wirkungsquerschnitt und dem Integral des differentiellen, elastischen Streuquerschnittes ermittelt haben, äußern sich dahingehend, daß ihr

¹⁹⁾ M. Walt u. H. H. Barschall, Physic. Rev. **93**, 1062 (1954).

²⁰⁾ J. R. Beyster, R. L. Henkel u. R. A. Nobles, Physic. Rev. **97**, 563 (1955).

für Sn angegebener Wert des unelastischen Streuquerschnittes möglicherweise zu hoch liegt.

Bezüglich der Lage der Energieniveaus sind bei den untersuchten Elementen folgende Ergebnisse erzielt worden:

Uran: Von Batchelor²¹⁾ wurde die Anregung tiefliegender Rotationszustände gefunden. Die Energie dieser Niveaus liegt bei ~ 50 keV. Im Bereich um 700 keV wurde ein Niveau gefunden. Die Werte der Querschnitte sind ~ 1 Barn für $E \sim 0,75$ MeV und 1,7 Barn für $E = 1$ MeV. Die Übereinstimmung der Querschnitte mit unseren Werten ist gut. Die Anregung von tiefliegenden Niveaus äußert sich bei unseren Messungen durch den merklichen Wirkungsquerschnitt bei $E = 0,3$ MeV. Eine Auflösung der Niveaus konnte auch von Batchelor nicht erreicht werden.

Wismut: Von Poole²¹⁾ wurde ein erstes Niveau bei 0,9 MeV gefunden. Rothman und Mitarbeiter²²⁾ fanden für das tiefste Niveau einen Wert von $E = 0,91$ MeV, Kiehn und Goodman²³⁾ bei 0,895 MeV, ebenso Day²⁴⁾. Der bei einer Neutronenenergie von 1 MeV gefundene, kleine Querschnittswert von 0,1 Barn, der mit den Werten von Walt und Barschall¹⁹⁾ und von Beyster und Mitarbeitern²⁵⁾ übereinstimmt, ist bei der hochliegenden Schwelle verständlich.

Blei: Unsere Ergebnisse lassen ein Niveau um ~ 800 keV erwarten. In guter Übereinstimmung hiermit sind die Werte von Griffith²³⁾ mit 780 keV und von Scherrer und Mitarbeitern²⁷⁾, die ein Niveau von 0,80 MeV fanden. Kiehn und Goodman²³⁾ fanden für Pb^{203} ein Niveau bei 0,805 MeV, für Pb^{207} ein Niveau bei 0,54 MeV und bei 0,89 MeV und für Pb^{208} ein hochliegendes Niveau bei 2,62 MeV. Ähnliche Werte findet auch Day.

Quecksilber: Scherrer²⁷⁾ und Mitarbeiter finden bei Quecksilber ein sehr stark angeregtes Niveau, das γ -Strahlen von 0,38 MeV lieferte, weitere Niveaus bei 0,54 und bei 0,90 MeV. Da unsere Messungen bei 0,3 MeV nur einen sehr geringfügigen, bei 0,77 MeV jedoch einen erheblichen Querschnitt ergaben, ist die Lage eines Niveaus um 0,38 MeV mit unseren Messungen in Einklang. Die von Swann und Metzger²⁹⁾ untersuchte Anregung des isomeren Niveaus von 527 keV bei Hg^{199} lieferte zu geringe Querschnitte, als daß sie für die unelastische Streuung eine Rolle spielen könnte.

Wolfram: Bei der Bestrahlung mit Neutronen von 2,5 MeV erhielt Poole²¹⁾ ein kontinuierliches Spektrum der Streuneutronen. Auch Mandeville und Mitarbeiter³⁰⁾ erhielten bei Neutronenenergien von 4,3 MeV ein kontinuierliches Streuspektrum. Der Querschnittswert von $\geq 2,2$ Barn für Neutronen der Energie 1 MeV, den Walt und Barschall angeben, ist mit unserem Werte in Übereinstimmung. Aus unseren Messungen folgt für die Energie des ersten Niveaus $\sim 145 \pm 20$ keV.

²¹⁾ M. J. Poole, *Philos. Mag.* **44**, 1398 (1953).

²²⁾ M. A. Rothman, H. S. Hans u. C. E. Mandeville, *Physic. Rev.* **94**, 791 (1954).

²³⁾ M. Kiehn u. C. Goodman, *Physic. Rev.* **95**, 636 (1954).

²⁴⁾ P. B. Day, *Physic. Rev.* **102**, 767 (1956).

²⁵⁾ J. R. Beyster, R. L. Henkel u. E. A. Nobles, *Physic. Rev.* **97**, 563 (1955).

²⁶⁾ G. L. Griffith, *Physic. Rev.* **98**, 579 (1955).

²⁷⁾ V. E. Scherrer, B. A. Allison u. W. R. Faust, *Physic. Rev.* **96**, 386 (1954).

²⁸⁾ R. M. Kiehn u. C. Goodman, *Physic. Rev.* **95**, 989 (1954).

²⁹⁾ C. P. Swann u. F. R. Metzger, *Physic. Rev.* **95**, 636 (1954).

³⁰⁾ C. E. Mandeville, C. P. Swann u. F. J. Seymour, *Physic. Rev.* **86**, 861 (1952).

Antimon: Das erste Niveau ist oberhalb von 0,3 MeV und unterhalb von 0,77 MeV zu erwarten. Für Neutronen von 1 MeV fällt unser Wert für den Querschnitt mit den von Walt und Barschall innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen.

Zinn: Im Energiebereich von 0,77–1 MeV steigt der Querschnitt merkbar an, in diesem Intervalle sollte demnach ein Niveau liegen. Die γ -Spektren von Scherrer und Mitarbeitern zeigen eine Linie von 0,69 MeV. Dies ist mit unseren Ergebnissen verträglich. Bezüglich des Querschnittswertes wurde weiter oben geschrieben.

Cadmium: Im Bereiche von 0,3–0,77 MeV zeigt sich eine erhebliche Zunahme des Querschnittes. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0,57 MeV für das tiefste Niveau des Cd, über das Scherrer und Mitarbeiter berichten. Die Bildung von Cd^{111m} , die bei der Schwellenenergie von 396 keV einsetzt und von Francis und Mitarbeitern³¹⁾ untersucht wurde, hat zu geringen Querschnitt, als daß sie sich bemerkbar machen könnte.

Kupfer: Erst bei 1 MeV ist ein geringer Querschnitt vorhanden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Walt und Barschall und von Beyster und Mitarbeitern. Rayburn und Mitarbeiter³²⁾ geben ein Niveau bei 0,96 MeV an, Scherrer und Mitarbeiter³³⁾ bei 0,88 MeV, ebenso Garrett und Mitarbeiter³⁴⁾ und Rathman und Mitarbeiter. Day findet für Cu^{33} ein Niveau bei 0,67 MeV.

Nickel: Bei 1 MeV zeigt sich die Andeutung eines geringen, unelastischen Querschnittes, den auch Walt und Barschall beobachten. Poole findet ein Niveau bei 1,4 MeV, Rothman und Mitarbeiter bei 0,9 MeV eine schwache (fragliche) Linie und bei 1,36 MeV eine deutliche Linie, die auch Scherrer und Mitarbeiter beobachtet haben.

Eisen: Unsere Messungen zeigen für Eisen erst bei 1 MeV einen kleinen, doch deutlichen Querschnitt, dessen Betrag mit den Werten von Beyster

Tabelle 3

$E_n = - \text{MeV}$														
(0,3 ³³)	(0,77 ³⁵)	(1 ³⁵)	(1 Me ²⁰)	(1 Me ¹⁹)	(1,5 Me ¹³)	(2 ²³)	(2,5 ²³)	(2,5 ²⁶)	(3,3 ²⁶)	(4,1 ¹⁰)	(4,0 ²⁰)	(3,5 ³⁶)	(4,7 ³⁶)	(7,1 ³⁶)
0	0	~ 0,1	0,1	0,1	0,25	0,75	1,2	0,6	0,6	1,1	2	1,7	2,4	2,66
0	0,1	0,2	0,2	0,3	—	—	—	1,7	—	1,7	1,8	1,6	2,25	2,67
0,1	0,8	1,5	—	0,9	—	—	—	2,6	3,0	3,4	—	—	—	—
0,4	1,3	2,6	—	≥ 2,2	—	—	—	2,6	—	—	2,6	—	2,6	—
0	0,1	0,4	0,1	0,7	—	—	—	1,65	1,7	2,1	2,1	2,0	2,3	2,1
0,1	0,6	1,0	1,0	1,4	—	—	—	2,2	2,4	2,3	2,1	—	—	—
0	0	0,2	0,2	0,3	—	—	—	1,6	1,7	1,7	1,6	1,45	1,7	1,4
0	0	0,1	—	0,1	0,4	1,0	1,3	0,8	1,4	—	1,35	1,48	1,54	1,33
0	0	0,3	0,4	0,4	0,8	1,2	1,3	1,2	1,5	1,6	1,4	1,6	1,4	1,35
0	0,1	0,2	0,04	—	0,4	0,6	—	1,0	0,8	0,8	0,75	0,7	0,70	0,74

³¹⁾ A. E. Francis, J. J. G. McCue u. C. Goodman, *Physic. Rev.* **89**, 1232 (1953).

³²⁾ L. A. Rayburn, D. L. Lofferty u. T. M. Hahn, *Physic. Rev.* **94**, 1641 (1954).

³³⁾ V. E. Scherrer, Smith, B. A. Allison u. W. R. Faust, *Physic. Rev.* **91**, 768 (1953).

³⁴⁾ R. E. Garrett, F. L. Hereford u. B. W. Sloope, *Physic. Rev.* **92**, 1507 (1953).

³⁵⁾ H. Pose u. N. Glaskow, Vorliegende Arbeit.

³⁶⁾ H. L. Tayler, O. Lounsjö u. T. W. Bonner, *Physic. Rev.* **100**, 174 (1955).

und Mitarbeitern und von Walt und Barschall übereinstimmt. Durch eine Anzahl von Beobachtern ist beim Eisen ein erstes Niveau für unelastische Streuung bei 850 keV festgestellt worden³⁷⁾.

Aluminium: Bei 1 MeV ist ein kleiner Querschnitt beobachtet. Beyster und Mitarbeiter finden nur ein $\sigma_u = 0,04$ Barn. Garrett und Mitarbeiter finden γ -Strahlen mit 0,82 MeV, Poole ein Niveau bei 0,9 MeV, welches auch von Scherrer und Mitarbeitern sowie von Kiehn und Goodman, die

$E = 0,847$ angeben, beobachtet wurde. Demnach sollten Neutronen von 1 MeV bereits einen geringen, unelastischen Streueffekt liefern.

Natrium: Nach unseren Messungen ist ein Niveau kurz oberhalb von 0,77 MeV zu erwarten. Nach Messungen von Pasetschnik³⁸⁾ beträgt der unelastische Streuquerschnitt für Na im Bereich von 2,5–4 MeV 0,5–0,6 Barn.

Die vorliegenden Ergebnisse liefern eine Erweiterung in der Kenntnis der unelastischen Neutronenstreuung im Hinblick auf den Bereich geringer Energien. Es ist daher von Interesse, zu sehen, wie sich unsere Daten zu den von anderen Beobachtern gewonnenen verhalten. Zu diesem Zwecke sind in Abb. 4 für 10 Elemente im Bereich der Neutronenenergien bis zu etwa 7 MeV die derzeit bekannten Querschnitte für unelastische Streuung dargestellt. Man er-

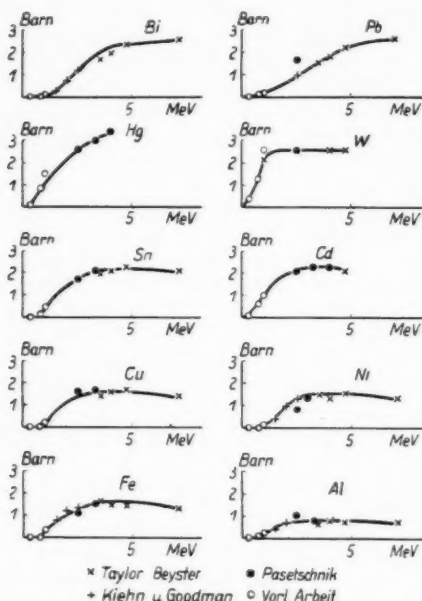


Abb. 4. Unelastische Streuquerschnitte gegenüber Neutronen im Energiebereich bis zu 7 MeV für 10 Elemente

kennt, daß innerhalb nicht zu erheblicher Schwankungen eine recht gute Anpassung der Daten verschiedener Autoren aneinander vorhanden ist.

³⁷⁾ P. H. Stelson u. W. M. Preston, *Physic. Rev.* **86**, 132 (1952); R. E. Garrett, F. L. Hereford u. B. W. Sloope, *Physic. Rev.* **92**, 1507 (1953); M. A. Rathman, D. W. Kent u. C. E. Mandville, *Physic. Rev.* **92**, 1097 (1953); R. B. Day, *Physic. Rev.* **89**, 908 (1953); J. J. van Loff u. D. A. Lind, *Physic. Rev.* **101**, 103 (1956); G. L. Griffith, i. e.; D. L. Lafferty, L. A. Rayburn u. T. M. Hahn, *Physic. Rev.* **96**, 381 (1954); E. A. Elliot, D. Hichs, L. E. Beghian u. H. Halban, *Physic. Rev.* **94**, 144 (1954); R. M. Kiehn u. C. Goodman, *Physic. Rev.* **93**, 177 (1954); R. B. Day, *Physic. Rev.* **102**, 767 (1956).

³⁸⁾ M. B. Pasetschnik, Vorträge der sowjetischen Delegation auf der Konferenz für friedliche Anwendung der Atomenergie, Genf 1955. *Physikalische Untersuchungen*, S. 318, Moskau 1955.

Das Schalenmodell des Atomkerns liefert für die unelastische Streuung der Neutronen einige Hinweise, die an Hand der Abb. 4 gut zu erkennen sind. Für Kerne mit abgeschlossenen Schalen, für unsere Beispiele mit 50 (Sn), 82 (Pb) und 126 (Pb und Bi) Nukleonen, sind höhere Niveaus, weitere Abstände der ersten Niveaus und damit geringe unelastische Streuquerschnitte für Neutronenenergien von einigen (1–3) MeV zu erwarten.

Der Vergleich der Querschnittskurven von Bi und Pb und ihr Vergleich mit den nahe benachbarten Elementen Hg und W zeigt, daß diese Erwartungen deutlich erfüllt sind. Auch im Bereiche mittlerer Atomgewichte zeigt sich, daß Sn im Vergleich zu dem nahe benachbarten Cd ein merkbar höherliegendes, erstes Niveau besitzt. Bei den leichteren Elementen, Cu, Ni, Fe und Al, ist diese Erscheinung bereits weniger deutlich, denn diese vier Kerne besitzen ebenfalls hochliegende, erste Niveaus.

Die theoretischen Betrachtungen von Hauser und Feshbach⁴⁾ geben die Möglichkeit, die Anregungswahrscheinlichkeit einzelner Niveaus zu errechnen. Derartige Rechnungen sind, im Anschluß an ihre Experimente, von Kiehn und Goodman angestellt worden. Die von ihnen verwendete Methode der Beobachtung der Intensität und energetischen Lage einzelner γ -Linien, die als Folge der unelastischen Streuung auftreten, gestattete die Anregungsfunktion einzelner Niveaus zu messen. Die Übereinstimmung mit der Theorie war beim Bi recht befriedigend, jedoch schlechter beim Fe und sehr schlecht für Pb. Da unsere Messungen sich auf einen zu kleinen Bereich der Neutronenenergien erstreckten und da die Trennung der einzelnen Niveaus nur wenig genau möglich war, führten derartige Vergleiche mit der Theorie zunächst nicht zu befriedigenden Resultaten.

Die ermittelten Querschnittswerte zusammen mit den Werten für die einzelnen Niveaus geben die Möglichkeit, für ein gegebenes Neutronenspektrum die Energieverteilung der Streuneutronen zu ermitteln. Derartige Werte haben Bedeutung für die Reaktorkinetik und für die Errechnung von Abschirmungen gegen Neutronen.

Wie aus den wiedergegebenen Daten ersichtlich ist, hat man bezüglich der Querschnitte für unelastische Streuung und der Anregungsniveaus bereits eine Reihe von Werten zur Verfügung. Um die Einzelheiten des Anregungsprozesses der Niveaus festlegen zu können, bedarf es jedoch noch umfassenderen, experimentellen Materials und wesentlich verfeinerter Meßmethoden.

Moskau.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1956.

Über einige Anomalien der Hysteresisschleife bei keramischem Bariumtitanat und Piezolan

Von E. Hegenbarth

Mit 17 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Bei der Untersuchung von keramischem Bariumtitanat und Piezolan wurden einige bemerkenswerte Änderungen in der Form der Hysteresisschleifen beobachtet. Ein Teil der Effekte ist auf Alterungserscheinungen des verwendeten Materials zurückzuführen. Besonders interessant ist die Einschnürung der Hysteresisschleife von keramischem Bariumtitanat am Curiepunkt, die man als eine Art Doppelhysteresisschleife, wie sie bei Bariumtitanat-Einkristallen auftritt, deuten kann.

I. Einleitung

Durch ihre außergewöhnlichen dielektrischen Eigenschaften waren die ferroelektrischen Substanzen vom Typ des Bariumtitanats in letzter Zeit der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dabei standen vor allem Untersuchungen über die Temperatur-, Feldstärke- und Frequenzabhängigkeit der DK und Untersuchungen der elektromechanischen Eigenschaften im Vordergrund. Die genannten ferroelektrischen Substanzen finden sehr oft in Form von Keramik Verwendung, da die Züchtung von Einkristallen sehr schwierig ist. An dieser Stelle soll von einigen Besonderheiten der Hysteresisschleife berichtet werden, die bei Untersuchungen über den Verlauf der spontanen Polarisation mit der Temperatur bei BaTiO_3 und Piezolan beobachtet wurden. Es handelt sich dabei um interessante Änderungen der Form der Hysteresisschleife. Die BaTiO_3 -Proben wurden am Institut nach dem üblichen Verfahren hergestellt, während die Piezolan-Proben vom Keramischen Werk Hermsdorf zur Verfügung gestellt wurden.

II. Die Meßmethode

Zur Aufnahme der Hysteresisschleifen wurde die allgemein übliche Schaltung von Sawyer und Tower¹⁾ benutzt. Nach dieser Anordnung kann die Hysteresisschleife des ferroelektrischen Materials direkt auf dem Leucht-

¹⁾ Sawyer u. Tower, Physic. Rev. **35**, 269 (1930).

schirm einer Braunschen Röhre sichtbar gemacht werden. Abb. 1 zeigt das Schema der Schaltung.

Dabei bedeutet C_x die zu untersuchende Probe. Sie hat meistens die Form einer kleinen Scheibe von etwa 1 mm Dicke, auf deren Oberfläche eine Silber- oder Goldschicht aufgedampft oder aufgebrannt ist. Die Probe wird, wie Abb. 1 zeigt, mit einem bekannten Kondensator C_0 in Reihe geschaltet, wobei vorausgesetzt ist, daß $C_0 \gg C_x$ ist. Wird an die Anordnung eine hohe Wechselspannung gelegt, so sind in jedem Augenblick die Ladungen auf den beiden Kondensatoren

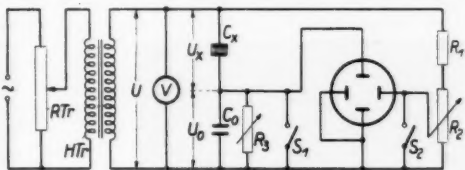


Abb. 1. Schema der Schaltung zur Aufnahme der Hysteresisschleifen

gleich; d. h. $Q_x = Q_0 = C_x U_x = C_0 U_0$; $U_0 = Q_x / C_0$. Die Spannung U_0 am Kondensator C_0 ist also proportional der Ladung auf dem Kondensator C_x . Legt man diese Spannung an die Y-Platten eines Oszillographen, so wird die y -Auslenkung proportional der Ladung Q_x sein.

Die an C_x und C_0 liegende Spannung liegt gleichzeitig über einem Ohmschen Spannungsteiler R_1, R_2 an den x -Platten des Oszillographen, wodurch man eine x -Auslenkung erhält, die proportional der an der Probe liegenden Spannung U_x ist. Die vertikale Auslenkung ist also proportional Q_x , d. h. der Polarisation, und die horizontale Auslenkung ist proportional der an der Probe liegenden Feldstärke. Es wurde mit Feldstärken bis zu 20 kV/cm gearbeitet. Die hohe Wechselspannung konnte mit Hilfe eines Regeltransformators auf einen beliebigen Wert eingestellt werden. Die Proben wurden im Ölbad eines Thermostaten direkt erwärmt. Die auf der Braunschen Röhre sichtbaren Schleifen wurden mit Hilfe einer Spiegelreflexkamera photographiert. Durch dreimaliges Belichten eines Bildes war es möglich, zuerst die Schleife und dann durch Schließen der Schalter S_1 und S_2 die x - bzw. y -Koordinate mit aufzunehmen.

III. Experimentelle Ergebnisse

Lagert man BaTiO₃-Keramik längere Zeit, so zeigen sich in der Form der Hysteresisschleife bemerkenswerte Änderungen. Es handelt sich dabei um eine propellerförmige Einschnürung im mittleren Teil der Schleife. Diese Erscheinung wurde zuerst von M. Mc Quarrie²⁾ untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß durch Anlegen einer hohen Wechselfeldstärke während einiger Minuten oder durch Erwärmen der Probe bis nahe der Curie-Temperatur, die normale Schleife wieder hergestellt werden kann. Heywang und Kniekamp³⁾ stellten außerdem einen Einfluß der Kristallitgröße auf die Form der gealterten Schleife fest. Es wurde gefunden, daß die Propellerform der Hysteresisschleife bei grobkristallinem Material mehr ausgeprägt ist als bei feinkristallinem Material. In Abb. 2 ist die Aufnahme einer Probe zu sehen, die 14 Tage gealtert war.

²⁾ M. Mc Quarrie, J. appl. Phys. **24**, 1334 (1953).

³⁾ Heywang u. Kniekamp, Z. angew. Phys. **6**, 385 (1954).

Unsere Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse von Heywang. Die Einschnürung der Schleife in Abb. 2 ist nur sehr gering, da es sich bei dieser Probe um feinkristallines Material handelt. Abb. 3 zeigt die Form der Hysteresisschleife nach 10 Minuten Belastung im Wechselfeld von 10 kV/cm bei 20°C. Der Übergang von eingeschnürter zu normaler Hysteresisschleife ist deutlich zu sehen. Heywang und Schäfer⁴⁾ geben eine empfindlichere



Abb. 2



Abb. 3

Abb. 2—3. Veränderung der Hysteresisschleife bei einer gealterten BaTiO_3 -Probe. Abb. 2 zeigt die Form der Schleife unmittelbar nach Einschalten des Wechselfeldes. In Abb. 3 ist dieselbe Probe nach 10 Minuten Belastung im Wechselfeld zu sehen

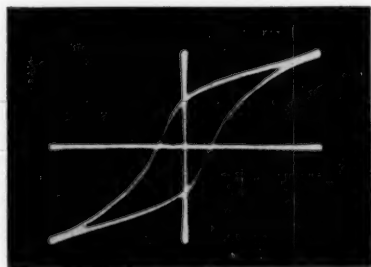
Abb. 4. $T = 125^\circ\text{C}$ Abb. 5. $T = 125^\circ\text{C}$ Abb. 6. $T = 100^\circ\text{C}$ Abb. 7. $T = 100^\circ\text{C}$

Abb. 4—7. Hysteresisschleifen und entsprechende (U, I) -Diagramme einer BaTiO_3 -Probe bei verschiedenen Temperaturen

⁴⁾ Heywang u. Schäfer, Z. angew. Phys. 8, 210 (1956).

Untersuchungsmethode dieser Effekte an. Man geht dabei von einem Spannungs-Ladungs- (U, Q) -Diagramm, wie es bei der Aufnahme der Hysteresisschleife üblich ist, zu einem Spannungs-Strom- (U, I) -Diagramm über, d. h. man differenziert die Hysteresisschleife. Man schaltet dazu an Stelle von C_0 in Abb. 1 einen Ohmschen Widerstand R (10–100 Ω). Die am Widerstand R abfallende Spannung wird über einen Verstärker an die y -Platten eines Oszillographen gelegt. Für einen gewöhnlichen Kondensator ohne



Abb. 8. $T = 121^\circ \text{C}$

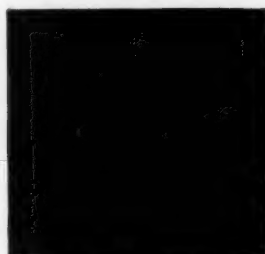


Abb. 9. $= T 121^\circ \text{C}$

Abb. 8–9. Eingeschnürte Hysteresisschleife und das ihr entsprechende (U, I) -Diagramm einer keramischen BaTiO_3 -Probe in der Nähe des Curiepunktes



Abb. 10. $T = 121^\circ \text{C}$



Abb. 11. $T = 119^\circ \text{C}$

Abb. 10–11. Eingeschnürte Schleifen einer anderen BaTiO_3 -Probe bei verschiedenen Temperaturen

Hysteresis erhält man bei sinusförmiger Wechselspannung eine Ellipse auf dem Leuchtschirm. Tritt Hysteresis auf, so wird infolge zusätzlicher Umpolarisation der Ladestrom des Kondensators verstärkt, und es erscheint an der betreffenden Stelle im U - I -Diagramm eine Stromspitze. In Abb. 4–7 sind für eine BaTiO_3 -Probe die Hysteresisschleifen und die dazugehörigen U - I -Diagramme für die Temperaturen $T = 125^\circ \text{C}$ und $T = 100^\circ \text{C}$ zu sehen.

Man sieht deutlich, wie das Verhalten der Probe bei 125°C dem Verhalten eines gewöhnlichen Kondensators ähnelt, während bei 100°C die erwähnten Stromspitzen infolge Umpolarisation deutlich zu sehen sind. Bei der eingeschnürten Hysteresisschleife bemerkt man im U - I -Diagramm zusätzliche Nebenmaxima. Mit dieser Anordnung ist man in der Lage, direkt auf die Zeitdauer des Überganges von eingeschnürter zu normaler Hysteresisschleife zu schließen und kann auch eine andere wichtige Erscheinung untersuchen.

Es handelt sich dabei um die sog. Doppelhysteresisschleife, die zuerst von W. Merz⁵⁾ bei BaTiO_3 -Einkristallen in der Nähe der Curie-Temperatur festgestellt wurde. Die Doppelschleife entsteht dabei auf folgende Weise:

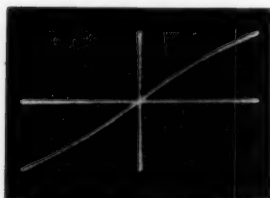
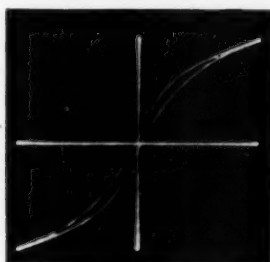
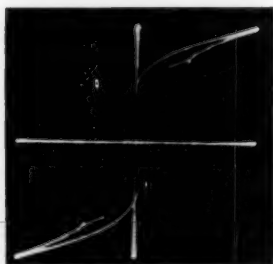
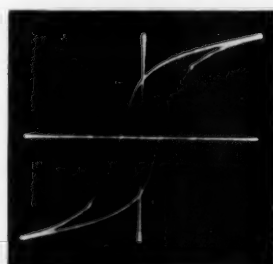
Abb. 12. $T = 130^\circ \text{C}$ Abb. 13. $T = 121^\circ \text{C}$ Abb. 14. $T = 100^\circ \text{C}$ Abb. 15. $T = 80^\circ \text{C}$ Abb. 16. $T = 50^\circ \text{C}$ Abb. 17. $T = 20^\circ \text{C}$

Abb. 12–17. Treppenförmige Einschnürungen in den Flanken der Hysteresisschleife einer BaTiO_3 -Probe. Die Änderung mit der Temperatur ist deutlich zu sehen

Wenn das angelegte starke Wechselfeld durch Null geht, so ist der Kristall nicht ferroelektrisch, da er sich oberhalb der Curie-Temperatur befindet. Wächst nun die Feldstärke, so wächst damit auch die Polarisation zunächst

⁵⁾ Merz, Physic. Rev. **91**, 513 (1953).

linear
einer
Polar
Temp
eine
der N
beob
der b
über.
Phase
bei e
sucht
BaTi
Schle
zwei
Abb.
sehen
hand
E
liegen
der S
In
Dabe
in de
D
mit a
erreic
und
D
Piezo
ville
Mue
laufe
Polar
Art I
aufge
Ic
regur
D
Karl

⁶⁾
⁷⁾

An

linear an, wie es bei gewöhnlichen dielektrischen Material der Fall ist. Bei einer kritischen Feldstärke beobachtet man einen plötzlichen Sprung der Polarisation, da das elektrische Feld den Phasenübergang nach höheren Temperaturen verschiebt. Man erhält deshalb durch das starke Wechselfeld eine Doppelhysteresisschleife. Nach W. Merz sind diese Doppelschleifen in der Nähe des Curie-Punktes über ein Temperaturbereich von etwa 10°C zu beobachten. Die Form der Schleife geht dabei von einer wirklichen Trennung der beiden Schleifen in eine Einschnürung und dann zur gewöhnlichen Schleife über. Die Doppelschleifen sind eine direkte Bestätigung dafür, daß der Phasenübergang ($T = 120^{\circ}\text{C}$) bei BaTiO_3 1. Art ist, da solche Schleifen nur bei einem solchen Übergang auftreten. Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen wurden diese Erscheinungen auch bei polykristallinen keramischen BaTiO_3 -Proben gefunden. Es handelt sich dabei nicht um eine Trennung der Schleifen, sondern um eine deutliche Einschnürung. In Abb. 8–11 sind für zwei Proben solche eingeschnürte Schleifen zu sehen. Für die eine Probe in Abb. 8 wurde auch ein U - I -Diagramm aufgenommen, welches in Abb. 9 zu sehen ist. Man sieht deutlich die erwähnten Nebenmaxima, die für das Vorhandensein einer Teilpolarisation charakteristisch sind.

Es erscheint hier ebenfalls eine Abhängigkeit von der Korngröße vorzuliegen, denn bei feinkristallinen Proben konnte eine derartige Einschnürung der Schleife nicht festgestellt werden.

Im Laufe der Untersuchungen wurde ein weiterer Effekt beobachtet. Dabei handelt es sich um das Auftreten von treppenförmigen Einschnürungen in den Flanken der Hysteresisschleife, wie sie in Abb. 12–17 zu sehen sind.

Diese Treppen treten etwas unterhalb der Curie-Temperatur auf, werden mit abnehmender Temperatur größer und nehmen nachdem sie ein Maximum erreicht haben, wieder ab. Bei 20°C sind sie fast vollständig verschwunden und treten bei tieferen Temperaturen überhaupt nicht mehr auf.

Diese Erscheinung wurde sowohl bei einigen BaTiO_3 -Proben als auch bei Piezolan-Proben festgestellt. Ein ähnlicher Effekt wurde von A. de Bretterville⁶⁾ bei BaTiO_3 -Einkristallen in der Nähe von 90°C beobachtet. Auch Mueller⁷⁾ stellte bei Seignettesalz ähnliche Diskontinuitäten bei Durchlaufen der Hysteresisschleife fest. Der Effekt kann auf das Umklappen des Polarisationsvektors einzelner Domänen zurückgeführt werden und als eine Art Barkhausen-Effekt, wie er bei ferromagnetischen Materialien auftritt, aufgefaßt werden.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. W. Holzmüller für viele wertvolle Anregungen im Verlauf dieser Untersuchungen danken.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig durchgeführt.

⁶⁾ A. de Bretterville, jr., Physic. Rev. **73**, 807 (1948).

⁷⁾ Mueller, Physic. Rev. **47**, 175 (1935).

Dresden A 20, Wasastr. 8.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1957.

Über die Dauer der Emission und die Steilheit des Impulsspektrums der solaren Ultrastrahlung bei der chromosphärischen Eruption am 23. 2. 1956

Von G. Pfozter

Mit 2 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Schlüter¹⁾, Firor²⁾, Sekido und Murakami³⁾, schlossen bereits aus der globalen Intensitätsverteilung solarer Ultrastrahlung, die zwischen 1942 und 1949 in 4 Fällen registriert wurde, daß die Teilchen die Erde nicht nur auf direktem Wege, sondern auch auf Umwegen erreichen können.

Es wird nun gezeigt, daß auf Grund der Neutronenregistrierungen beim letzten und bisher stärksten Ultrastrahlungsausbruch von der Sonne am 23. 2. 1956 die beiden Strahlungsanteile an europäischen Trefferzonen separiert werden können. Danach ist es evident, daß die direkte Einstrahlung praktisch mit dem Verlöschen des optischen Phänomens aufhörte, welches das Hauptmerkmal einer chromosphärischen Eruption auf der Sonne ist. Hieraus folgt auch unzweifelhaft, daß die bis zu 16 Stunden später noch eintreffende Strahlung im Sonnensystem gespeichert wurde. — Die Steilheit des Impulsspektrums der direkten Strahlung konnte abgeschätzt werden. Unter Annahme eines Potenzspektrums $f(p) dp \sim p^{-\gamma}$ läßt sich ein mittlerer Exponent $\gamma \approx 3,4$ für den Impulsbereich $2 \leq p \leq 6$ GeV/c angeben. Da für die Umwegstrahlung $5,5 \leq \gamma \leq 7$ gefunden wurde (Meyer und Mitarb.⁴⁾, Pfozter⁵⁾), ist damit auch die Degeneration der Strahlungsqualität nachgewiesen, die bei einem Speicherprozeß zu erwarten ist.

1. Einleitung

Bis zum Jahre 1942 lagen keinerlei Beobachtungen vor, die mit Sicherheit einen Zusammenhang zwischen dem Erzeugungsprozeß für Kosmische Strahlung und anderen Vorgängen auf kosmischen Objekten erkennen ließen.

¹⁾ A. Schlüter, Z. Naturforschg. **6a**, 592 (1951).

²⁾ J. Firor, Physic. Rev. **94**, 1017 (1954).

³⁾ Y. Sekido u. K. Murakami, Proceedings of the Guanajato Conf. Mexico (1955).

⁴⁾ P. Meyer, E. N. Parker u. J. A. Simpson, Physic. Rev. **104**, 768 (1956).

⁵⁾ G. Pfozter, Mitteilg. a. d. Max-Planck-Institut f. Physik d. Strat., Weissenau, Nr. 7, 1956.

Seitdem nun erstmalig von Lange und Forbush⁶⁾, Berry und Hess⁷⁾, Duperier⁸⁾, Ehmert⁹⁾, sowie von Clay, Jongen und Dijker¹⁰⁾ gleichzeitig Intensitätsanstiege der Kosmischen Strahlung registriert wurden, die eindeutig mit ungewöhnlichen chromosphärischen Eruptionen auf der Sonne zusammenhängen, wissen wir, daß auch die Sonne durchschnittlich alle 3–4 Jahre unverkennbar Ultrastrahlung¹¹⁾ emittiert. Die US-Ausbrüche von dieser denkbar nächstliegenden Quelle haben bereits gelehrt, daß auch andere auffallende Phänomene wahrscheinlich stets mit der Emission von US einhergehen. Erwähnt seien die charakteristischen Lichtausbrüche im Gebiet der roten Wasserstofflinie H_{α} , die Ausbrüche im UV und Röntgengebiet (Ionosphärenstörungen) sowie im Meterwellenbereich. Während aber diese Erscheinungen normale Charakteristika der chromosphärischen Eruption darstellen, wird US offenbar nur erzeugt, wenn in den gewaltigen Wirbeln von Materie und elektromagnetischen Feldern auf der Sonne sehr spezielle Bedingungen realisiert sind.

Das sind vielversprechende Ansatzpunkte für die Erforschung eines oder vielleicht des Mechanismus überhaupt, der in der Natur die außerordentlichen Beschleunigungen von Teilchen bewirken kann, wie wir sie in der Kosmischen Strahlung beobachten.

Die nächstliegende Aufgabe, zu der hier mit ein Beitrag geleistet werden soll, besteht nun darin, aus den Registrierungen von Sekundärkomponenten an der Erdoberfläche möglichst viele Informationen über die Zusammensetzung und die Energieverteilung der primären solaren US herzuleiten. Damit ist aber zugleich auch die Frage gestellt, wie sich die Strahlung ausbreitet und welche Einflüsse ihre Qualität auf dem Wege von der Sonne zur Erde verändern können.

2. Direkte Strahlung — Umwegstrahlung

Nach Ehmert⁹⁾, Schlüter¹⁾, Dwight¹²⁾, Firor²⁾ und Yory¹³⁾ sowie nach den Modellversuchen von Malmfors¹⁴⁾, Brunberg¹⁵⁾¹⁶⁾ und Dattner¹⁶⁾ ist zu erwarten, daß US von der Sonne die Erdoberfläche nur in relativ eng begrenzten Zonen erreichen kann, sofern sie keine anderen ablenkenden Felder als das Magnetfeld der Erde durchlaufen muß.

Tatsächlich wurden auch bei den bisher registrierten großen US-Ausbrüchen die höchsten Intensitätsspitzen an den Stationen in den „Trefferzonen“ gemessen [Firor²⁾]. Aber auch Stationen, die mit Sicherheit außer-

⁶⁾ I. Lange u. S. E. Forbush, Terr. Magnet. **47**, 185, 331 (1942).

⁷⁾ E. B. Berry u. V. F. Hess, Terr. Magnet. **47**, 251 (1942).

⁸⁾ A. Duperier, Proc. phys. Soc. **57**, 468 (1945).

⁹⁾ A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 246 (1948).

¹⁰⁾ J. Clay, H. F. Jongen u. H. Dijker, Proc. Ned. Akad. Wet. **52**, 923 (1949).

¹¹⁾ Wir bezeichnen im folgenden die Strahlung energiereicher Teilchen von der Sonne als solare Ultrastrahlung oder Ultrastrahlung (US) schlechthin und unterscheiden sie damit von der allgemeinen normalen Kosmischen Strahlung (KS), deren Quellen noch unbekannt sind.

¹²⁾ K. Dwight, Physic. Rec. **78**, 40 (1950).

¹³⁾ F. S. Yory, Physic. Rev. **103**, 1068 (1956).

¹⁴⁾ K. G. Malmfors, Ark. Met. Astr. Fys. A **32**, Nr. 8, (1945).

¹⁵⁾ E. A. Brunberg (Teil I) Tellus **5**, 135 (1953).

¹⁶⁾ E. A. Brunberg u. A. Dattner (Teil II) Tellus **5**, 269 (1953).

halb der „Trefferzonen“ lagen, registrierten Intensitätserhöhungen über dem Normalpegel der KS, die zweifellos ebenfalls von solaren Teilchen herrührten. Typische Beispiele sind die Registrierungen an den Polarstationen Godhavn¹⁷⁾ (80° Geom. N) und Resolute¹⁷⁾ (83° Geom. N).

Beides ist nur zu verstehen, worauf Schlüter¹⁾ bereits im Anschluß an seine Berechnungen hinwies, wenn man annimmt, daß die solaren Partikel auf verschiedenen Wegen zur Erde gelangen können.

Ferner wurde beobachtet, daß die Einstrahlung von US-Partikeln, besonders in mittleren und höheren Breiten, wesentlich länger andauerte, als die anderen typischen Begleiterscheinungen der zugeordneten chromosphärischen Eruption (H_α , UV und Meterwellenstrahlung).

Da man in jedem Fall gleichzeitig den direkten Weg und die Umwege der Strahlung erklären muß, sind folgende Schlüsse zwingend:

a) Die Teilchen werden in einen relativ großen Raumwinkelbereich emittiert, der die Richtung nach der Erde einschließt.

b) Diejenigen Teilchen, welche nicht direkt in den Wirkungsbereich des Magnetfeldes der Erde einlaufen, geraten in interplanetarische Felder, in denen eine gewisse Anzahl von ihnen nun ebenfalls in Richtung Erde umgelenkt wird. [Sittkus¹⁸⁾].

Im Hinblick auf die hohen Energien der Teilchen (Größenordnung einige GeV) und der notwendig zu folgernden starken Ablenkungen kommen praktisch für diesen Prozeß nur Magnetfelder in Frage. Je nach der Verteilung und Stärke der Felder können sich die Umlenkungen in zusammenhängenden Feldbereichen oder zwischen Feldinseln mehrmals wiederholen, so daß eine Strahlung im Sonnensystem längere Zeit gespeichert und schließlich praktisch richtungsisotrop werden kann.

Inhomogene und räumlich begrenzte Felder sind als Folge der Sonnenfleckenaktivität zu erwarten. Sie können durch magneto-hydrodynamische Ausgleichsvorgänge¹⁹⁾ in Wolken ionisierter Materie gebunden sein, die bei starker Fleckenaktivität von der Sonne abgestoßen werden und in den planetarischen Raum mit Geschwindigkeiten von der Größenordnung eines Erdbahnradius pro Tag abwandern²⁰⁾. Die Modulationen der normalen KS, welche im Zusammenhang mit der Fleckenaktivität auftreten²¹⁻²³⁾, sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Variabilität solcher Plasmfelder zurückzuführen²⁴⁾.

Daneben ist nach Fermi und Chandrasekhar²⁶⁾ noch ein galaktisches Magnetfeld von ungefähr 10^{-6} Gauß in Betracht zu ziehen, das im Bereich des Sonnensystems a priori praktisch homogen sein sollte, wahrscheinlich aber durch Plasmawolken temporär gestört ist (Meyer, Parker und Simpson⁴⁾).

¹⁷⁾ D. C. Rose, *Physic. Rev.* **78**, 181 (1950).

¹⁸⁾ A. Sittkus, *Z. Naturforsch.* **11a**, 604 (1956).

¹⁹⁾ Zur Theorie dieser Felder vgl. z. B. A. Schlüter u. L. Biermann, *Z. Naturforsch.* **5a**, 237 (1950); H. Alfven, *Cosmical Electrodynamics* Clarendon Press, Oxford 1951; W. M. Elsasser, *Physic. Rev.* **95**, 1 (1954).

²⁰⁾ S. Chapman u. J. Bartels, *Geomagnetism*. Clarendon Press, Oxford 1951.

²¹⁾ S. E. Forbush, *J. Geophys. Res.* **59**, 525 (1954).

²²⁾ J. A. Simpson, *Physic. Rev.* **94**, 426 (1954).

²³⁾ H. V. Neher, *Physic. Rev.* **103**, 228 (1956).

²⁴⁾ P. Morrison, *Physic. Rev.* **101**, 1397 (1956).

²⁵⁾ E. N. Parker, *Physic. Rev.* **103**, 1518 (1956).

²⁶⁾ S. Chandrasekhar u. E. Fermi, *Astrophys. J.* **118**, 113, 116 (1953).

Spezielle heliozentrische Modelle irregulärer Felder wurden von Sekido und Murakami³⁾, sowie von Meyer, Parker und Simpson⁴⁾ vorgeschlagen, während Ehmert²⁷⁾ den Grenzfall des homogenen galaktischen Feldes diskutierte.

Sowohl die Simpsonsche Gruppe, als auch Ehmert konnten zeigen, daß eine Speicherung der Strahlung während einiger Stunden Dauer tatsächlich durch Magnetfelder mit mittleren Feldstärken von 10^{-5} Gauß bewirkt werden kann, wie sie auch auf Grund astro-physikalischer Argumente anzunehmen sind.

Eine Konsequenz der Speicherhypothesen ist nun die Degeneration des Impulsspektrums. Die energiereichen Anteile der Strahlung sollten wegen der größeren Larmor-Radien in gleichen Zeiten auf größere Räume verteilt und daher stärker verdünnt werden, als die energiearmen Anteile. Das Spektrum der Umwegstrahlung sollte daher auch wesentlich steiler in Richtung großer Impulse abfallen, als das Spektrum der direkten Strahlung.

Es erhebt sich nun die Frage, ob solche Unterschiede der Impulsspektren aus den Registrierungen hervorgehen. Ihre Beantwortung setzt voraus, daß die Anteile der direkten Strahlung und der Umwegstrahlung an den Stationen in den Trefferzonen separiert werden können. Das von den US-Ausbrüchen zwischen 1942 und 1949 vorliegende Material war dafür noch zu lückenhaft. Es soll jedoch im folgenden gezeigt werden, daß in bezug auf das letzte und bisher eindruckvollste Ereignis am 23. 2. 1956 der zeitliche Ablauf der direkten und der indirekten US an den Stationen Leeds und Weißenau ermittelt und auch die Degeneration des Impulsspektrums durch den Speicherprozeß nachgewiesen werden kann.

3. Allgemeine Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Registrierungen am 23. 2. 1956

Bei dem US-Ausbruch am 23. 2. 1956 registrierten in mittleren Breiten zunächst nur die Stationen in den Trefferzonen in Mitteleuropa²⁸⁾ und Zentralrußland²⁹⁾ 4–5 Minuten lang einen Intensitätsanstieg der KS und anschließend mit unterschiedlicher Verspätung auch alle übrigen Stationen. Die Verspätung nahm systematisch nach den Polen hin zu [Sittkus¹⁸⁾, Ehmert und Pfozter³⁰⁾, Meyer, Parker und Simpson⁴⁾, Forbush³¹⁾].

Nachdem die Intensität der solaren US das Maximum überschritten hatte, erfolgte ihr Abklingen an allen Stationen nach dem gleichen und ungestörten Zeitgesetz, das nach Ehmert und Pfozter³⁰⁾ empirisch recht gut durch eine t^{-2} -Abhängigkeit beschrieben werden kann³²⁾. (t die Zeit, welche unge-

²⁷⁾ A. Ehmert, Stockholmkonferenz, Aug. 1956.

²⁸⁾ Zusammenstellung s. Ref. 4, 18, 30.

²⁹⁾ Arbeitsgemeinschaft zur Erforschung der kosmischen Strahlung, S. N. Vernow, Y. u. M. Kopilov, L. I. Dorman, Y. u. G. Shafer, N. Puchkov, Inst. f. Erdmagnetismus, Moskau; Mitteilg. an das Max-Planck-Institut f. Physik d. Stratosphäre, Weißenau.

³⁰⁾ A. Ehmert u. G. Pfozter, Mitteilg. a. d. Max-Planck-Institut für Physik d. Stratosphäre, Weißenau, Nr. 6, 1956; Physik. Verh. 7, 51 (1956).

³¹⁾ S. E. Forbush, Journal Geophys. Res. 61, 155 (1956).

³²⁾ Meyer, Parker u. Simpson⁴⁾ behandelten den Abklingvorgang als Diffusionsproblem im Rahmen ihres heliozentrischen Modells und gelangten theoretisch zu einer Zeitabhängigkeit der Intensität, die anfangs durch ein $t^{-3/2}$ -Gesetz und in einer späteren Phase besser durch ein Exponentialgesetz beschrieben werden konnte. Ehmert²⁷⁾ betonte dagegen, daß unter der Annahme des homogenen galaktischen Feldes genau das empirisch gefundene t^{-2} -Gesetz zu erwarten ist.

fähr seit Beginn des optischen Lichtausbruchs verstrichen ist [vgl. z. B. Abb. 1a und 1b].) Daraus lassen sich unabhängig von speziellen Annahmen über die Ursachen des Abklinggesetzes folgende Schlüsse ziehen:

Bei einer deutlich ausgeprägten Anisotropie der scheinbaren Quellrichtungen in der Abklingphase müßte die eine oder andere Station mit großer Wahrscheinlichkeit während eines Zeitraumes von einigen Stunden infolge der Erddrehung verschieden stark bestrahlte Zonen passieren. Das sollte sich in den Registrierungen des Intensitätsverlaufes als auffällige Störung bemerkbar machen.

Da andererseits während des Abklingvorganges an allen Stationen das gleiche und ungestörte Zeitgesetz beobachtet wurde, haben Ehmert und Pfozter³⁰⁾, sowie Meyer, Parker und Simpson⁴⁾ daraus geschlossen, daß in dieser Phase eine praktisch isotrope Verteilung der Einfallsrichtungen vorlag. Daraus folgt aber nach der Störmerschen Theorie für isotrope Einstrahlung:

1. Alle Stationen in gleicher „effektiver“ geometrischer Breite müssen die gleiche Intensität der Umwegstrahlung registrieren.

2. An allen Stationen in einer Trefferzone ist die zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessene Intensität genau um den Anteil der direkten Strahlung höher als an Stationen, die in gleicher „effektiver“ geometrischer Breite, aber außerhalb einer Trefferzone liegen.

Damit ist eine einfache Methode für die Separation direkter und indirekter Strahlungsanteile vorgezeichnet: Man bilde die Differenz aus den Registrierungen zweier Stationen innerhalb und außerhalb der Trefferzonen, an denen in der Abklingphase die gleiche Intensitätserhöhung über den Normalwert gemessen wurde. Der in den Trefferzonen gemessene Überschuß ist dann mit dem Anteil der direkten Strahlung identisch.

4. Zeitlicher Verlauf der direkten Einstrahlung

Für die im vorigen Abschnitt begründete Prozedur eignen sich besonders die Registrierungen solcher Sekundärkomponenten, von denen aus mit Hilfe einer einzigen Erzeugungsfunktion die Erhöhung der primären Teilchenzahl berechnet werden kann. Das trifft im Gegensatz zu den Registrierungen geladener Teilchen³³⁾ für die Registrierungen der lokal erzeugten Verdampfungneutronen zu.

Eine Durchmusterung der uns bekannt gewordenen Neutronenregistrierungen²⁸⁾ ergab, daß an den Stationspaaren Weißenau (Deutschland)³⁴⁾ und

³³⁾ Die Registrierungen geladener Teilchen enthalten bei der normalen KS überwiegend Anteile, die von π -Mesonen herrühren (μ -Mesonen und Elektronen) und nur wenige Prozente Protonen. Von der im ganzen energieärmeren solaren US werden relativ weniger π -Mesonen erzeugt, so daß sich nun das Mischungsverhältnis nach Lambie und Elliot³⁵⁾ stark zugunsten des Nukleonenanteils verschiebt (s. auch de Vries³⁶⁾ und Münnich³⁷⁾). Das Mischungsverhältnis für die solare Strahlung konnte jedoch bisher noch nicht genau bestimmt werden. Bei Intensitätsangaben für geladene Teilchen in Vielfachen der Normalwerte hat man daher unterschiedliche Strahlungsgemische zu vergleichen, die über verschiedenartige Erzeugungsfunktionen mit dem Fluß der Primärteilchen zusammenhängen.

³⁴⁾ A. Ehmert u. G. Pfozter, Z. Naturforsch. 11a, 322 (1956).

³⁵⁾ U. Lambie u. H. Elliot, J. of Atm. and Terr. Physics 8, 277 (1956).

³⁶⁾ de Vries, Physica 22, 357 (1956).

³⁷⁾ K. O. Münnich, Physik. Verh. 7, 49 (1956).

Wellington Harbour (Neuseeland)⁴⁾, Leeds (England)³⁸⁾ und Chikago⁴⁾ sowie Stockholm³⁹⁾ und Ottawa⁴⁰⁾ in der Abklingphase praktisch die gleiche Intensität registriert wurde. Davon liegt die erstgenannte Station jeweils in einer Trefferzone, die zweite außerhalb.

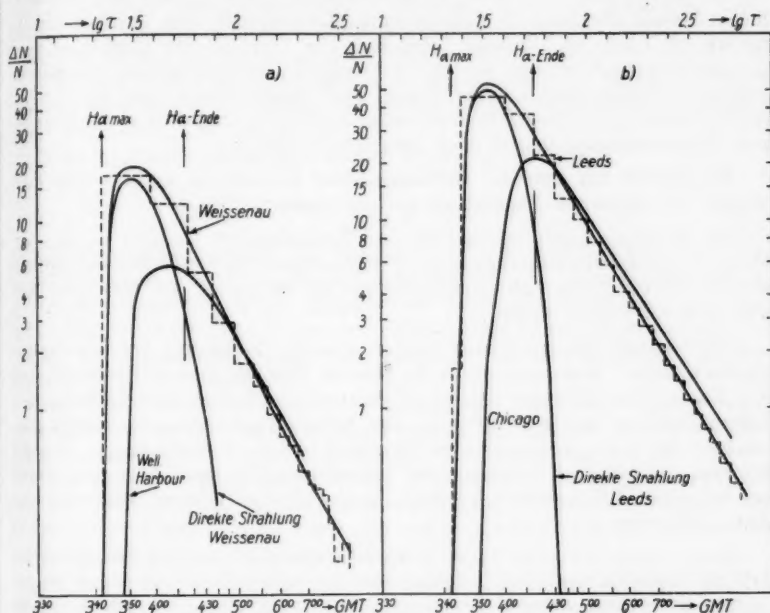


Abb. 1. Neutronenregistrierungen beim US-Ausbruch am 23. 2. 1956 an je einer Station in der Trefferzone und außerhalb der Trefferzone.

Differenzkurven: Direkte Strahlung an der jeweiligen Station in der Trefferzone (logarithmische Darstellung, $\tau = (t - t_0)/t'$, t = Zeit in Minuten, $t_0 = t$ (3²⁰ h GMT), $t' = 1$ Minute)

In Abb. 1a und 1b wurden nun die Registrierungen der beiden erstgenannten Stationspaare in log. Darstellung aufgetragen. In Weißenau bzw. Leeds beziehen sich die Zählraten auf 20 bzw. 15 min Intervalle, in Wellington Harbour und Chicago auf Intervalle von 1 min, so daß für die letzteren Stationen sogleich stetige Kurven gezeichnet werden konnten.

Der Anstieg begann an den europäischen Stationen um 343 ± 1 h GMT [Sittkus u. Mitarb.¹⁸⁾, Assies und Jongen⁴¹⁾, Cranshaw u. Mitarb.⁴²⁾]

³⁸⁾ P. L. Marsden, J. W. Berry, P. Fieldhouse u. J. G. Wilson, J. of Atm. and Terr. Phys. 8, 278 (1956).

³⁹⁾ A. E. Sandström, Fysika Institutionen, Uppsala, Schweden (priv. Mittgl.).

⁴⁰⁾ D. C. Rose u. J. Katzmann, Contribution from the Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa Issued as N. R. C. Nr. (private Mitteilung).

⁴¹⁾ M. A. Assies u. H. F. Jongen, Physica. 22, 355 (1956)

⁴²⁾ T. E. Cranshaw, W. Galbraith u. N. A. Porter, J. Atm. Terr. Phys. 8, 274 (1956).

und dürfte das Maximum um etwa 3⁵⁰ h erreicht haben. Bei den Vergleichstationen liegt der Beginn bei 3⁴⁸ h bis 3⁵⁰ h und das Maximum ungefähr bei 4¹⁵ h. Wenn man nun die Treppenfunktionen für Weißenau und Leeds durch stetige Intensitätskurven ausgleicht und schließlich die in Abschnitt 3 definierten Differenzkurven bildet, so erhält man in guter Annäherung den zeitlichen Verlauf der direkten Einstrahlung. Zu praktisch dem gleichen Ergebnis wie für Leeds und Chicago führt auch der Vergleich der Registrierungen in Stockholm und Ottawa. Da aber in Stockholm die Teilchenzahl pro Stunde registriert wurde, geht man in diesem Fall zweckmäßiger vom Zeitintegral der Zählraten aus. (Dieser Hinweis möge zunächst genügen, weil wir in anderem Zusammenhang darauf noch eingehen werden.)

Vergleichen wir nun die Differenzkurven in Abb. 1a und 1b mit dem Ablauf des optischen Phänomens auf der Sonne:

Die Eruption wurde in Tokio⁴³⁾ und Kodaikanal⁴⁴⁾ (Indien) beobachtet. Danach begann das charakteristische Aufleuchten der roten Wasserstofflinie H_α um 3³¹ GMT, die Intensität erreichte ihr Maximum um 3⁴² h und war von 4¹⁵ h ab wieder normal.

Die Ultrastrahlungsemission begann also im Zeitpunkt der maximalen Lichtintensität. Bemerkenswerter ist aber im Rahmen unseres Problems, daß der Beitrag der direkten Ultrastrahlung am Ende des charakteristischen Lichtausbruches nur noch etwa $\frac{1}{3}$ der registrierten Gesamtintensität ausmachte; 15 min später war er praktisch schon bedeutungslos, obwohl Stunden danach noch beträchtliche Intensitätserhöhungen über dem Pegel der normalen KS gemessen wurden. Besonders eindrucksvoll geht dies aus Abb. 1b hervor.

Hierin sehen wir einen bisher noch ausstehenden direkten Beweis dafür, daß die Emission der Ultrastrahlung von der Sonne nicht wesentlich länger andauerte, als die optische Erscheinung. Da aber alle, auch die bis zu 16 Stunden später noch ankommenden Teilchen praktisch Lichtgeschwindigkeit haben, kann ihr verspätetes Eintreffen nur dadurch erklärt werden, daß sie während der ganzen Zeit in einem Raum gespeichert wurden, der die Bahn der Erde enthalten muß.

5. Abschätzung der Steilheit des Impulsspektrums der direkten Strahlung

Nachdem wir in Abschnitt 4 gezeigt haben, daß die Anteile der direkten Strahlung für einige Stationen in den „Treffersonen“ ermittelt werden können, soll nun im folgenden versucht werden, die Steilheit des Impulsspektrums dieser direkten Strahlung abzuschätzen.

Die an der n -ten Station in der Zeiteinheit registrierte Anzahl ΔN_n lokal erzeugter Neutronen, welche von direkt eingestrahnten solaren US-Teilchen herrühren, hängt ab vom Sonnenstand, dem Winkelbereich um die Sonne aus dem die Teilchen nach ihrer Beschleunigung in Richtung Erde emittiert

⁴³⁾ M. Nataka, Tokio Astronomic Observatory, Private Mitteilung über „Working Association of Primary Cosmic Ray Research Japon“ durch die freundliche Übermittlung von Y. Sekito, C. Jshii u. Y. Miyazaki.

⁴⁴⁾ A. K. Das, Kodaikanal Observatory, India, in Ref. 4 als Priv. Mitteilung erwähnt.

werden und den räumlichen Winkeln, in denen Teilchen der verschiedenen Energien an der Erdoberfläche eintreffen können.

Im vorliegenden Fall soll jedoch von folgenden vereinfachenden Annahmen ausgegangen werden:

a) Die Empfangskegel für Teilchen einer bestimmten Energie sind innerhalb des später betrachteten relativ schmalen Bereiches geomagnetischer Breiten und Längen nicht wesentlich verschieden.

b) Der Beitrag nahezu vertikal einfallender Strahlung ist überwiegend.

c) Ebenso in dem später betrachteten Impulsbereich der Beitrag der Protonen im Vergleich zu α -Teilchen oder zu Kernen mit noch höherer Ordnungszahl.

Dann kann ΔN_n dargestellt werden durch die Beziehung:

$$\Delta N_n = C_n \int_{p_n - \Delta p_n/2}^{p_n + \Delta p_n/2} S(p) f(p) dp \quad (1)$$

$f(p) dp$ stellt dann die Zahl der Protonen aus dem Impulsbereich zwischen p und $p + dp$ dar, $S(p)$ die Ausbeutefunktion für lokal erzeugte Neutronen, p_n den mittleren Impuls der Teilchen, die bei einem bestimmten Sonnenstand von der n -ten Station aus vertikaler Richtung empfangen wurden.

Δp_n den Impulsbereich, aus dem überhaupt Teilchen empfangen werden können. C_n eine Konstante.

Δp_n hängt, wie weiter unten ausführlich noch besprochen werden wird, vornehmlich von der Größe des Raumwinkels ab, den die Quelle, von der Erde aus gesehen, überdeckt und von der Einfallrichtung auf der Erde.

Da wir aber im folgenden nicht die Absolutwerte von Δp_n , sondern nur das Verhältnis $\Delta p_i / \Delta p_k$ für zwei Stationen i und k benötigen, begehen wir keinen wesentlichen Fehler, wenn wir den entsprechenden Quotienten für vertikalen Einfall als Mittelwert benutzen.

Die Ausbeutefunktion $S(p)$ kann aus einer Beziehung abgeleitet werden, die von Fonger⁴³⁾ als Funktion der kinetischen Energie E ermittelt wurde. Danach gilt:

$$f(E) S(E) dE = C' \ln \frac{1+E}{1+E_s} f(E) dE \quad (2)$$

(C' eine Konstante, E in GeV/c, $E_s = 0,83$ GeV, die Mindestenergie der Teilchen, von denen in einer atmosphärischen Tiefe > 600 g/cm² nach Neutronen ausgelöst werden können).

Mißt man E in Einheiten $m_0 c^2$ und p in $m_0 c$, wobei m_0 die Ruhmasse und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten, so folgt mit dem relativistischen Energiesatz:

$$(E + m_0 c^2)^2 = (m_0 c^2)^2 + (pc)^2$$

aus (2):

$$f(E) S(E) dE = 1/2 C' f(p) p (1 + p^2)^{-1/2} \ln \frac{1 + p^2}{1 + p_s^2} dp. \quad (3)$$

Wir setzen nun (3) in (1) ein und entwickeln nach Δp_n , wobei wir quadratische und Glieder höherer Ordnung in Δp_n vernachlässigen. Ferner benutzen wir den Ansatz eines Potenzspektrums mit dem Exponenten γ

$$f(p) \sim p^{-\gamma}$$

⁴³⁾ W. H. Fonger, Thesis University of Chicago 1953, mitgeteilt in Ref. 46.

und erhalten für die n -te Station mit (3) und (1):

$$\Delta N_n = C''_n \cdot p_n^{1-\gamma} (1 + p_n^2)^{-1/2} \ln \frac{1 + p_n^2}{1 + p_i^2} \Delta p_n, \quad (4)$$

wobei in C''_n alle Konstanten zusammengefaßt sind.

Den gleichen Ausdruck schreiben wir nun für die i -te und für die k -te Station an und bilden das Verhältnis $\Delta N_i / \Delta N_k$. Auf der rechten Seite bleibt dann noch eine reine Apparatekonstante:

$$C_{ik} = \frac{C''_i}{C''_k}$$

stehen. Da wir aber die Zählraten N_i und N_k für die Neutronenkomponente der allgemeinen KS kennen, läßt sich C_{ik} eliminieren.

Angenommen, die Apparatekonstanten an beiden Stationen seien nicht verschieden ($C_{ik} = 1$), dann unterscheiden sich N_i und N_k nur um einen Faktor, der ein Maß ist für den Breiteneffekt der KS:

$$V_{ik} = \frac{N_i}{N_k} = \frac{1}{V_{ki}}.$$

Ist aber $C_{ik} \neq 1$, so folgt:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{C_{ik}}{V_{ki}}$$

und damit auch

$$\frac{\Delta N_i}{\Delta N_k} \cdot \frac{1}{C_{ik}} = \frac{\Delta N_i / N_i}{\Delta N_k / N_k} \cdot \frac{1}{V_{ki}}.$$

Die Bestimmungsgleichung für einen mittleren Exponenten in dem Impulsbereich $p_k \leq p \leq p_i$ lautet dann endgültig:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N_i}{N_i} \frac{\Delta N_k}{N_k} &= V_{ki} \left(\frac{p_k}{p_i} \right)^{\gamma-1} \cdot \left(\frac{1 + p_i^2}{1 + p_k^2} \right)^{1/2} \\ &\cdot \frac{\ln \{(1 + p_i^2)/(1 + p_k^2)\} \Delta p_i}{\ln \{(1 + p_k^2)/(1 + p_i^2)\} \Delta p_k} \end{aligned} \quad (5)$$

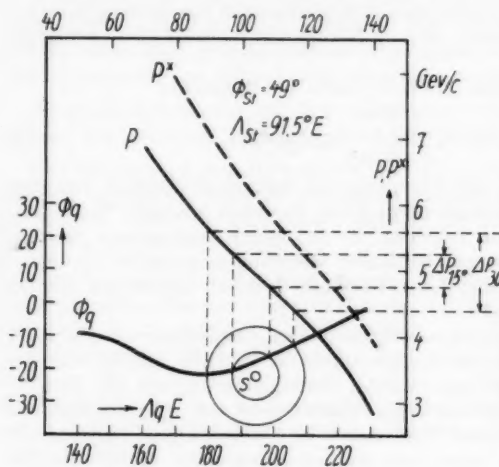


Abb. 2 a

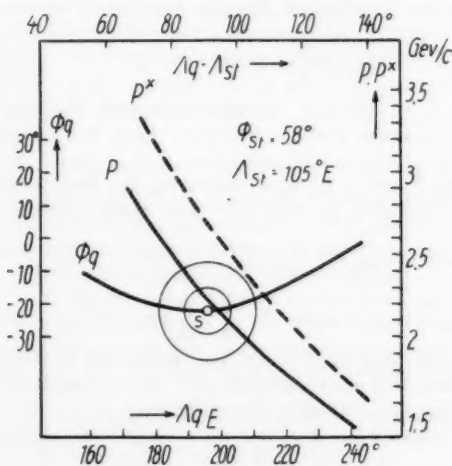


Abb. 2 b

V_{ki} kann der Arbeit von Simpson und Fagot⁴⁶⁾ entnommen werden und ist in den betrachteten Fällen ≈ 1 . Aus $E_s = 0,83 m_0 c^2$ folgt $p_s = 1,53 m_0 c = 1,53 \text{ GeV}/c$ (für Protonen).

Zur Ermittlung der Größen p_n , bzw. Δp_n bedienen wir uns der in den Abb. 2a–d gezeichneten Diagramme. Diese wurden aus den kürzlich von Yory¹³⁾ veröffentlichten Daten durch Interpolationen abgeleitet.

Die Kurve Φ_q verbindet in einem geomagnetischen Koordinatensystem jeweils alle Richtungen Λ_q, Φ_q , aus denen Protonen in den Wirkungsbereich des Magnetfeldes der Erde einlaufen müssen, damit sie an einer Station an der Erdoberfläche in der geomagnetischen Breite Φ_{st} und der geomagnetischen Länge Λ_{st} aus vertikaler Richtung eintreffen können. Für jede geomagnetische Breite verschiedener Empfangsorte gilt, streng genommen, eine andere Kurve.

Wie aber Firor²⁾ schon gezeigt hat, verschiebt sie sich nur unwesentlich, wenn die geomagnetische Breite des Empfangsortes um einige Grade von dem speziellen Wert abweicht, für den Φ_q gezeichnet ist. Auch gruppieren sich die Quellorte für Teilchen, die aus schrägen Richtungen an der Empfangsstation eintreffen, sehr eng um die Kurve für vertikalen Einfall.

⁴⁶⁾ J. A. Simpson u. W. C. Fagot, Physic. Rev. **90**, 1068 (1953).

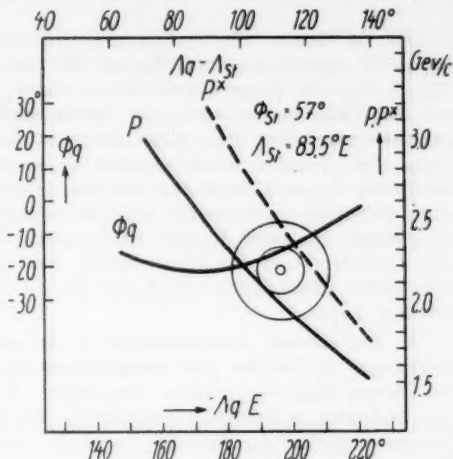


Abb. 2c

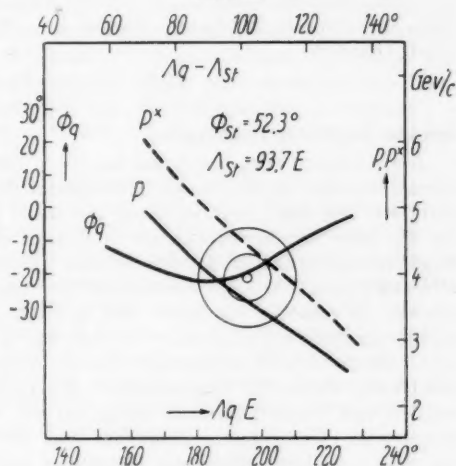


Abb. 2d

Abb. 2. Darstellung der Quellrichtungen und Impulse von Protonen, die in Stockholm, Leeds, Göttingen und Weibenu aus vertikaler Richtung eintreffen. $\Lambda, \Phi_q(\Lambda)$ = Richtungen, aus denen Protonen mit dem Impuls $p(\Lambda)$ bzw. $p^*(\Lambda)$ in den Wirkungsbereich des Magnetfeldes der Erde einfliegen müssen, wenn sie an einer Station mit den geomagnetischen Koordinaten Λ_{st}, Φ_{st} bzw. Φ_{st}^* aus vertikaler Richtung ankommen sollen. $p(\Lambda)$ bezieht sich auf die Approximation des Magnetfeldes der Erde durch das Feld eines geozentrischen Ersatzdipols, $p^*(\Lambda)$ auf die Approximation durch einen exzentrischen Dipol (2. Näherung). a) Weibenu, b) Stockholm, c) Leeds, d) Göttingen

Für Weissenau ($\Phi_{st} = 49^\circ$) und Göttingen ($\Phi_{st} = 52,6^\circ$) wurde die für $\Phi_{st} = 50^\circ$ genau geltende Kurve, für Leeds ($\Phi_{st} = 57^\circ$) und Stockholm ($\Phi_{st} = 58^\circ$) die entsprechende Kurve für $\Phi_{st} = 60^\circ$ zugrunde gelegt. Damit nun ein Teilchen die bestimmte Empfangsstation (Λ_{st}, Φ_{st}) erreichen kann, ist notwendig aber noch nicht hinreichend, daß die Quellrichtung auf Φ_{st} liegt. Das Teilchen muß vielmehr noch einen bestimmten Impuls $p(\Lambda_q)$ aufweisen, der in Abhängigkeit von der geomagnetischen Länge Λ_q des Quellortes aufgetragen und an der rechten Ordinatenkala abzulesen ist. In jedem Diagramm sind zwei Kurven $p(\Lambda_q)$ und $p^*(\Lambda_q)$ gezeichnet. $p(\Lambda_q)$ gilt für die Approximation des Magnetfeldes der Erde durch das Feld eines geozentrischen Ersatzdipols, $p^*(\Lambda_q)$ für die zweite Näherung durch einen exzentrischen Dipol.

An der unteren Abszissenskala ist die geomagnetische Länge der Quellrichtungen Λ_q für den jeweils genannten Empfangsort direkt abzulesen, an der oberen Skala die östliche Versetzung ($\Lambda_q - \Lambda_{st}$) der Quellrichtungen für alle Stationen in beliebiger geomagnetischer Länge Λ_{st} , aber in der bestimmten geomagnetischen Breite $\Phi_{st} = \text{const}$, für welche die Figur entworfen ist. Nimmt man nun die Sonne als Ultrastrahlungsquelle an und ferner, daß die Richtung nach der Sonne (Λ_s, Φ_s) an der Stelle Λ_s mit der Kurve Φ_q zusammenfällt, so kann eine bestimmte Station ($\Lambda_{st}, \Phi_{st} = \text{const}$) zu der geomagnetischen Ortszeit

$$\left\{ 12 - \frac{(\Lambda_s - \Lambda_{st})^\circ}{15^\circ} \right\} \text{Uhr}$$

direkte Strahlung empfangen.

Die Richtung nach der Sonne am 23. 2. 1956 um 3⁴²h GMT (im geomagnetischen System) ist durch den Mittelpunkt der beiden konzentrischen Kreise markiert. Sie liegt zwar in bezug auf die 4 genannten Stationen sehr nahe bei Φ_q , aber nur für Stockholm direkt auf der Kurve. Trotzdem weisen die Registrierungen am 23. 2. 1956 deutlich aus, daß sich alle vier Stationen um 3⁴²h GMT gerade in einer Trefferzone für „direkte“ Strahlung befunden haben müssen. In unserem speziellen Fall könnten die Diskrepanzen auf die Vernachlässigungen zurückgeführt werden, die in unseren Annahmen enthalten sind. Ähnliche und wesentlich stärker ausgeprägte Diskrepanzen, die aber nicht mehr durch die Ungenauigkeit des Verfahrens erklärt werden können, wurden von Firor²⁾ auch in bezug auf die 4 vorausgegangenen Ereignisse festgestellt. Firor nahm daher an, daß der effektive Raumwinkelbereich, aus dem „direkte“ Strahlung empfangen wird, wesentlich größer sein muß, als der optische Strahlungsbereich.

Diese Hypothese wurde durch Sekido und Murakami³⁾ durch Annahme eines sogenannten „Inneren Trappingfields“ spezifiziert, das auch in dem Modell von Meyer und Mitarb.⁴⁾ enthalten ist. Sie verstehen darunter eine Plasmawolke, die starke irreguläre Magnetfelder mit sich führt und dem Emissionszentrum vorgelagert ist (vgl. hierzu auch die Überlegungen von Morrison²⁴⁾). In dieses Trappingfield sollen die Teilchen zunächst injiziert, darin umhergewirbelt werden und es schließlich an seiner Begrenzung wieder in allen Richtungen verlassen können.

Der tatsächliche Winkelbereich, den die scheinbare Quelle bzw. das „Trappingfield“ überdeckt, läßt sich nicht genau angeben.

Wenn jedoch Leeds direkte Strahlung empfangen hat — und das ist nach Abb. 1b zweifellos der Fall — muß die Kurve Φ_q für Leeds noch im Quellbereich liegen. Der Quelldurchmesser sollte daher nicht weniger als 15° betragen haben. Dieser Annahme entsprechen die inneren Kreise in den Abb. 2a—d, die äußeren Kreise einem Quellbereich von 30° Durchmesser.

Die Größe der Impulsbereiche Δp_n lassen sich nun für diese angenommenen Verhältnisse leicht angeben. Man braucht nur die Schnittpunkte der Kreise mit Φ_q aufsuchen und nach Lotungen über die Kurven $p(A_q)$ an der rechten Ordinatenskala die zugehörigen Grenzimpulse $p_{n\max}$ und $p_{n\min}$ ablesen. Es ist dann:

$$\Delta p_n = p_{n\max} - p_{n\min}$$

und

$$p_n = \frac{p_{n\max} + p_{n\min}}{2}.$$

Die so ermittelten Zahlen wurden in Tab. 1 für Stockholm, Leeds, Göttingen⁴⁷⁾ und Weißenau zusammengestellt. Die üblichen geomagnetischen Koordinaten der Stationen (zentriertes System) sind in den Spalten 2 und 3 eingetragen. Die Impulsschwerpunkte (Spalte 4) erwiesen sich als unabhängig von der Größe der angenommenen Quelldurchmesser D_q , die Impulsbereiche dagegen verschieden für $D_q = 15^\circ$ bzw. 30° (Spalte 5 bzw. 6). Sehen wir zunächst von der Koordinatenverschiebung infolge einer exzentrischen Lage des Ersatzdipols ab, so benötigen wir zur Berechnung des Exponenten γ nach (5) nur noch die Intensitätswerte der von direkter Strahlung erzeugten Verdampfungsneutronen.

In Gl. (5) wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die ΔN_i bzw. ΔN_k die Intensitätswerte darstellen, die an der i -ten und k -ten Station gleichzeitig gemessen wurden. Diese Forderung geht aber über den Informationsgehalt der Registrierungen hinaus, die an den europäischen Stationen nur Aussagen über Mittelwerte in bestimmten Zeitintervallen erlauben. (In Stockholm z. B. über die Dauer einer Stunde.) Da wir aber wissen, daß an keiner Station vor 3^{42} h solare US registriert wurde und ferner, daß alle Intensitätsintervalle zur vollen Stunde abschließen, liegt der kürzeste und früheste Zeitraum, in dem wir die Intensitätsverhältnisse der direkten Strahlung genau ermitteln können, zwischen 3^{42} h und 4 h GMT. Wir erhalten daher eine homogene Vergleichsreihe, wenn wir die Differenz der Integrale

$$\frac{\overline{\Delta N}_n}{N_n} = \int_{t=3^{42}\text{h}}^{t=4^{00}\text{h}} \frac{\Delta N_n}{N_n} dt$$

für die Stationen innerhalb und außerhalb der Trefferzonen bilden. Diese Differenzen sind in Spalte 7 der Tab. 1 für Stockholm, Leeds und Weißenau eingetragen. Für Göttingen⁴⁷⁾ liegt keine Vergleichsstation vor. Es zeigt sich aber, daß die Umwegstrahlung bis 4 h in Leeds und Stockholm nur ein Beitrag von 5% und in Weißenau von 15% lieferte. Der für Göttingen eingetragene Wert enthält daher noch einen unbekannten Anteil Umwegstrahlung zwischen 5 und 15%.

⁴⁷⁾ B. Meyer, Z. Naturforschg. 11a, 326 (1956).

Tabelle 1

$$\frac{\overline{\Delta N}}{N} = \int_{t_0}^{t'} \frac{\Delta N}{N} dt \quad \left. \begin{array}{l} t_0 = 3^{42} \text{ h} \\ t' = 4^{00} \text{ h} \end{array} \right\} \text{GMT}$$

Geomagnetische Koordinaten von 4 Stationen in der Trefferzone (* = exzent. Dipol) sowie Impulsschwerpunkte und mittlere Impulsbereiche der direkten solaren Ultrastrahlung, die an den 4 Stationen am 23. 2. 56 Verdampfungsneutronen erzeugte

1 Station	2 A_{st} Ost	3 Φ_{st} Nord	4 p GeV/c	5 $D_q = 15^\circ$ Δp GeV/c	6 $D_q = 30^\circ$
Stockholm	105,5°	58°	2,3	0,36	0,66
Leeds	83,5°	57°	2,0	0,19	0,48
Göttingen	93,7°	52,5°	3,6	0,42	1,00
Weißenaue	91,5°	49°	5,0	0,45	1,20

1 Station	7 Φ^* Nord	8 p^* GeV/c	9 Δp^* GeV/c $D_q = 30^\circ$	10 $\overline{\Delta N}/N$ willk. Einh.
Stockholm	56°	2,7	0,82	733
Leeds	54°	2,5	0,72	663
Göttingen	50°	4,5	1,15	≤ 362
Weißenaue	47°	6,2	1,65	265

Tabelle 2

Unter verschiedenen Annahmen berechnete Werte des Exponenten γ der Impulsverteilung direkt eintreffender solarer Ultrastrahlung am 23. 2. 56. D_q = Durchmesser der Quelle (Winkelmaß) p in GeV/c

Intensitätsvergleich zwischen	Geozentrischer Dipol			Exzent. Dipol	
	$p_i - p_k$	$D_q = 15^\circ$	$D_q = 30^\circ$	$p_i - p_k$	γ $D_q = 30^\circ$
Stockholm-Göttingen	} 2,0–3,6	3,9	4,5	} 2,5–4,5	3,6
Leeds-Göttingen		4,7	4,6		3,6
Göttingen-Weißenaue		3,6–4,5	2,3		3,2

Mit diesen Unterlagen berechnet man mit (5) die in Tab. 2 zusammengestellten Exponenten.

Unter der Annahme $D_q \leq 15^\circ$ erhält man in dem Impulsbereich zwischen 2,0 und 3,6 GeV/c verschiedene Exponenten, je nachdem, ob man das Verhältnis der Intensitäten zwischen Stockholm bzw. Leeds und Göttingen zugrunde legt. Die Werte konvergieren aber für $D_q \geq 30^\circ$ auf $\gamma = 4,5$. Wir schließen daraus auf einen Quelldurchmesser $D_q \geq 30^\circ$. Im zweiten Impulsbereich zwischen 3,6 und 5,0 GeV/c steigt γ von 2,3 auf 2,7 an.

Es hat also den Anschein, als ob das Impulsspektrum zwischen 3,6 und 5,0 GeV/c flacher verläuft als zwischen 2,0 und 3,6 GeV/c. Die Berücksichtigung der exzentrischen Lage des Ersatzdipols für das Magnetfeld der Erde (A. Schmidt⁴⁸⁾, J. Bartels⁴⁹⁾) führt aber zunächst noch auf eine Korrektur.

⁴⁸⁾ A. Schmidt, Beitr. angew. Geophys. **41**, 346 (1934).

⁴⁹⁾ J. Bartels, Terr. Magnetism. u. Atm. Electr. **41**, 225 (1936).

die den Unterschied der Exponenten verringert. Der Einfluß äußert sich so, als ob die europäischen Stationen durchweg in etwas kleineren geomagnetischen Breiten Φ^* lägen, als im konventionellen zentrierten geomagnetischen Koordinatensystem (Tab. 1, Spalte 3 bzw. 7; vgl. auch die Arbeiten von Vallarta⁵⁰), Yory⁵¹ und Pfozter⁵). Das hat zur Folge, wie man aus den Abb. 2a—d an Hand der Kurve $p^*(\Lambda_q)$ entnehmen kann, daß die Impulsschwerpunkte für die direkte Strahlung an allen vier Stationen nach oben rücken. Damit folgt schließlich:

$$\gamma = 3,6 \quad \text{für} \quad 2,5 \leq p \leq 4,5$$

$$\gamma = 3,2 \quad \text{für} \quad 4,5 \leq p \leq 6,2.$$

Für weitere Korrekturen fehlen genügend genaue Unterlagen. Die größte Unsicherheit ist dadurch bedingt, daß über die Ausbeutefunktion im Anlaufgebiet im Grunde nur gesagt werden kann, daß sie von Null bei 1,5 GeV/c in Richtung zunehmender Impulse zunächst rasch und etwa von 4 GeV/c an langsam bis praktisch zu einem Sättigungswert ansteigt.

Die von uns benutzt und von Fonger⁴⁶) abgeleitete Funktion reproduziert aus dem Energiespektrum der KS den Breiteneffekt der KS-Neutronen so, daß die Intensitäten in mittleren Breiten etwas zu klein ausfallen (Simpson und Fagot⁴⁶). Das ist etwa das Gebiet bei 6 GeV/c. Die Ausbeute ist somit in diesem Bereich etwas höher als angenommen. Das hat zur Folge $\gamma > 3,2$. Da man aber von der Forderung nicht abgehen kann, daß die Steilheit der Ausbeutefunktion mit wachsendem Impuls abnehmen muß, kann äußerstenfalls mit konstanter Steilheit in benachbarten Bereichen gerechnet werden. In diesem Extremfall wird:

$$\gamma = 3,3 \quad \text{für} \quad 4,5 \leq p \leq 6,2$$

und

$$\gamma = 3,5 \quad \text{für} \quad 2,7 \leq p \leq 4,5.$$

Das entgegengesetzte Extrem stellt eine von Simpson, Fonger und Treiman⁵²) für Protonen angegebene Ausbeutefunktion dar (Abb. 6 der zitierten Arbeit). Danach nimmt die Ausbeute zwischen 2,7 und 4,5 GeV/c um den Faktor 4 zu und bleibt für $p > 4,5$ GeV/c praktisch konstant. Das hätte zur Folge:

$$\gamma = 2,1 \quad \text{für} \quad 4,5 \leq p \leq 6,2 \text{ GeV/c}$$

$$\gamma = 4,9 \quad \text{für} \quad 2,7 \leq p \leq 4,5 \text{ GeV/c}.$$

Die richtigen Exponenten müssen zwischen diesen beiden Extremfällen liegen.

Der Mittelwert des Exponenten für den Gesamtbereich wird jedoch durch diese verschiedenen Annahmen über den Verlauf der Ausbeutefunktion zwischen $S(p) = 0$ (für $p_s = 1,53$ GeV/c) und dem Sättigungswert nicht berührt, sofern nur bei 6 GeV/c schon Sättigung erreicht ist. Das dürfte aber nach den Arbeiten der Simpsonschen Gruppe⁴⁵)⁵²) praktisch der Fall sein.

⁵⁰) M. S. Vallarta, *Physic. Rev.* **74**, 1837 (1948).

⁵¹) F. S. Yory, *Physic. Rev.* **102**, 1167 (1956).

⁵²) J. A. Simpson, W. Fonger u. S. B. Treiman, *Physic. Rev.* **90**, 934 (1953).

Die Intensitätsverhältnisse der direkten Strahlung werden daher durch ein mittleres Impulsspektrum

$$f(p) dp \sim p^{-3.4} dp \quad \text{für} \quad 2 \leq p \leq 6 \text{ GeV}/c$$

befriedigend erklärt.

Die für die Ausbeutefunktion einer reinen Protonenstrahlung in den eng benachbarten Impulsbereichen divergierenden Exponenten scheinen darauf hinzudeuten, daß oberhalb von 4,5 GeV/c in gleicher Weise wie bei der normalen KS auch α -Teilchen an der Neutronenerzeugung schon merklich beteiligt sind. Der Fongerschen Ausbeutefunktion, welche praktisch auf einen einheitlichen Exponenten führt, ist in diesem Falle das größere Gewicht beizumessen.

Da vorläufig über die Zusammensetzung der solaren US keine Daten vorliegen, möge hier der Hinweis genügen, daß die letztere Folgerung aus der Arbeit von Simpson, Fonger und Treiman⁵²⁾ abzuleiten ist.

Der obige wahrscheinlichste Mittelwert des Exponenten für ein Potenzspektrum der direkten Strahlung ist nun im Rahmen unseres Problems noch mit dem entsprechenden Exponenten γ' für die richtungsisotrope Umwegstrahlung zu vergleichen. Dieser kann in einfacher Weise aus der Breitenabhängigkeit der Neutronenzählraten in der Abklingphase nach der Störmer'schen Theorie bestimmt werden. Meyer, Parker und Simpson⁴⁾ geben an:

$$\gamma' \approx 7.$$

Verf. fand⁵⁾

$$5,5 \leq \gamma' \leq 6,5.$$

Die Degeneration des Impulsspektrums der solaren Strahlung infolge der bevorzugten Absiekerung der energiereichen Anteile aus den Speicherfeldern geht somit aus den Registrierungen der lokal erzeugten Verdampfungsneutronen klar hervor.

6. Schlußbemerkungen

Die vorliegende Analyse gründet sich auf die Beobachtung einer bevorzugten Einstrahlung in die Trefferzonen während der Dauer der chromosphärischen Eruption und auf die Annahme einer weitgehenden Richtungsisotropie der Umwegstrahlung.

Die Ergebnisse könnten so gedeutet werden, daß der Raum zwischen Sonne und Erde (ausschließlich des inneren „Trappingfields“ und des Magnetfeldes der Erde) feldfrei und die direkte Strahlung keiner weiteren Beeinflussung zwischen Sonne und Erde ausgesetzt war. Sie sind auch verträglich mit der Vorstellung, daß die Rückstreuungen im wesentlichen durch Plasmafelder erfolgten, die einen feldfreien Hohlraum um die Sonne einschließlich der Erdbahn nach außen mehr oder weniger gut abschirmten. Diese Auffassung entspricht dem heliozentrischen Modell, das von der Chicago-Gruppe diskutiert wurde.

Wenn man aber annimmt, daß die streuenden Plasmawolken in Zeiten starker Fleckenaktivität von der Sonne abgestoßen werden, dann ist nur schwer zu verstehen, wie ein heliozentrischer feldfreier Hohlraum einige Zeit erhalten bleiben kann. Wir halten es daher für wahrscheinlicher, daß ein diffus streuen-

des Plasma das Sonnensystem in mehr oder weniger dichten Schwaden erfüllt, eine Folgerung, die auf Grund der Arbeiten von Forbush²¹⁾, Simpson²²⁾ und Neher²³⁾ über die Abhängigkeit der Intensität energiearmer Teilchen vom Sonnenfleckenzyklus näherliegend ist. Die mittleren Feldstärken in den Plasmaschwaden sollten sich ebenfalls in der von Simpson⁴⁾ u. Mitarb., bzw. Ehmert²⁷⁾ abgeschätzten Größenordnung von 10^{-5} Gauß bewegen. Wesentlich ist aber die zusätzliche Forderung, daß beim Fortschreiten längs einer Strecke von der Größe des Abstands Sonne—Erde die Richtungen der Felder mehrmals und regellos wechseln.

Die Situation ist dann eine ähnliche wie bei einer optischen Lichtquelle, die wir in einem Nebelgebiet sehen.

Die Quelle selbst erscheint vergrößert, läßt sich aber noch gut lokalisieren, wenn der Nebel nicht zu dicht ist. Im Gegensatz zum optischen Fall kommt aber bei der Ultrastrahlung immer noch „Streulicht“ an, wenn die Lichtquelle schon erloschen ist.

Man wird dann nach einiger Zeit keine bevorzugte Richtung, sondern nur noch eine allgemeine Aufhellung wahrnehmen.

Diese Überlegungen sprechen eher zugunsten des ursprünglichen Modells von Sekido und Murakami³⁾ bei dem zusätzlich nur noch angenommen wird, daß die Dichte und Stärke der Plasmafelder in unmittelbarer Umgebung der Sonne deutlich erhöht ist.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Einrichtung unserer eigenen Neutronenregistrierstation in dankenswerter Weise.

Weißenauf/Wttbg., Max-Planck-Institut für Physik der Stratosphäre und der Ionosphäre, Institut für Physik der Stratosphäre.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1957.

Zur Diffusion von Antimon in Silber

Von W. Weller

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

An übereinandergedampften Schichten von Ag und Sb wird die Eindiffusion von Sb in Ag verfolgt. Die Bildung der ersten intermediären Phase ϵ wird mit Elektroneninterferenzen beobachtet.

Das Zustandsdiagramm des Systems Ag—Sb wurde zuerst von Petrenko¹⁾ untersucht. Er fand eine intermediäre Phase bei etwa 27% Sb. Spätere röntgenographische Untersuchungen vor allem von Westgren, Hägg und Eriksson²⁾ ergaben noch eine weitere intermediäre Phase (ϵ). Diese Phase schließt sich an das Löslichkeitsgebiet (0–6% Sb) an und ist von etwa 11–17% Sb homogen. Für die Phase ϵ ergab sich eine Struktur wie eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die erwähnten Untersuchungen wurden an Legierungen vorgenommen. In der vorliegenden Arbeit sollte die Bildung der Phase ϵ bei der Eindiffusion von Sb in Ag mit Elektroneninterferenzen beobachtet werden.

Die Untersuchungen wurden mit einer im Institut gebauten Elektronenbeugungsanlage mit Elektronen von 50–60 kV durchgeführt. Als Träger für die zu untersuchenden Schichten wurden Aluminiumoxydfolien benutzt. Dies war nötig, da die Proben, um die Diffusionszeiten klein zu halten, auf über 200°C geheizt werden mußten. Die sonst für Elektronenbeugung als Trägerfolien meistens benutzten Kollodiumhäutchen zerplatzen bei Temperaturen über 160°C. Die Aluminiumoxydfolien wurden nach dem Verfahren von Walkenhorst³⁾ hergestellt. Reinstaluminiumfolie von 20 μ Stärke wurde elektrolytisch in 3proz. Ammoniumzitratlösung oxydiert. Es wurde mit Gleichspannungen von 7–10 V gearbeitet, das ergibt nach Walkenhorst³⁾ Foliendicken von 10–15 m μ . Die Oxydfolien wurden mit Sublimat vom Aluminium abgelöst. Bei Verwendung stärkerer Folien wurde der Elektronenstrahl zu stark diffus gestreut, so daß sich eine zu hohe Untergrundhelligkeit ergab.

¹⁾ G. J. Petrenko, J. anorg. allg. Chem. **50**, 139 (1906).

²⁾ A. Westgren, G. Hägg u. S. Eriksson, Z. physik. Chem. (B) **4**, 453 (1929).

³⁾ W. Walkenhorst, Naturwiss. **34**, 373 (1947).

Auf die Trägerfolien wurde zuerst Ag und dann Sb in Schichtdicken von etwa 20 m μ aufgedampft. Diese Reihenfolge wurde stets eingehalten, da die Verdampfungstemperatur für Sb wesentlich niedriger ist als die für Ag. Außerdem wurde der Präparatsträger beim Aufdampfen des Sb noch mittels eines Kühlfingers mit flüssiger Luft gekühlt. Dadurch wird weitgehend vermieden, daß die Diffusion schon beim Aufdampfen mit merklicher Geschwindigkeit einsetzt. Elektronenbeugungsaufnahmen einer solchen Probe ergaben dann die Gitter von Ag und Sb nebeneinander.

Untersucht man auf Trägerfolien aufgedampfte Sb-Schichten, so erhält man in der Regel Textur. Bei den hier verwendeten Proben traten keine Texturerscheinungen auf. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß die Antimonschicht stets auf die Silberschicht gedampft wurde. Die Sb-Atome finden dort nicht die glatte Unterlage vor, die sie auf der amorphen Trägerfolie finden und die für die Orientierung der Sb-Kristallite wesentlich ist. Beim Aufdampfen von Sb auf reine Trägerfolien ergab sich meist starke Textur.

Zur Eichung der Interferenzapparatur wurde das von König⁴⁾ untersuchte und empfohlene LiF benutzt. LiF besitzt ein Gitter vom NaCl-Typ und liefert infolgedessen wenige, intensitätsreiche Interferenzen. Die Gitterkonstante beträgt $a = (4,020 \pm 0,002) \text{ \AA}$. Es wurde vor dem Aufdampfen der zu untersuchenden Schichten auf die Rückseite (auf die der Kathode zugewandten Seite) der Trägerfolie aufgedampft.

Nach Seith⁵⁾ erfolgt die Diffusion der rechten Nachbarn des Ag im periodischen System trotz des größeren Raumbedarfs dieser Atome rascher ins Ag als der umgekehrte Vorgang. Beschleunigt man durch Aufheizen die Diffusion zwischen zwei aufeinandergedampften Schichten von Ag und Sb, so ist zu erwarten, daß sich Veränderungen im Elektronenbeugungsbild zuerst an den Interferenzen bemerkbar machen, die dem Ag zuzuordnen sind.

Die Proben wurden im Vakuum geheizt. Bei Heiztemperaturen von 150°–175°C zeigte sich eine Verbreiterung vor allem der intensitätsreichen Ag-Ringe, die auf eine Ausweitung des Ag-Gitters durch Einbau von Sb-Atomen schließen ließ. An den Interferenzen des Sb waren noch keine Veränderungen sichtbar. Dies bestätigt, daß der Diffusionsvorgang in Richtung vom Sb zum Ag rascher vor sich geht als umgekehrt.

Bei höheren Heiztemperaturen wurden neue Interferenzen sichtbar. An einer Elektronenbeugungsaufnahme, bei der die neuen Interferenzen bereits deutlich ausgeprägt waren — die zugehörige Probe war 15 min bei 230°C

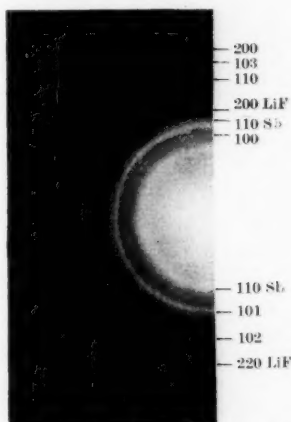


Abb. 1. Interferenzdiagramm der Phase ϵ . Es sind noch LiF-Ringe zur Eichung und Sb-Ringe vorhanden

⁴⁾ H. König, Naturwiss. **34**, 375 (1947).

⁵⁾ W. Seith, Chemie **56**, 21 (1943).

getempert worden — wurde eine Strukturbestimmung vorgenommen (siehe Abbildung). Die Interferenzen ließen sich einem hexagonalen Gitter zuordnen. Es fehlten die Interferenzen 001, 003, 111. Diese Auslöschungen weisen auf eine hexagonal dichteste Kugelpackung hin. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu $a = (2,95 \pm 0,01) \text{ \AA}$, $c = (4,78 \pm 0,02) \text{ \AA}$. Diese Werte für die Gitterkonstanten reihen sich gut in die durch Röntgenbeugung an Legierungen gefundenen Werte²⁾ für die ε -Phase ein.

Herrn Prof. Dr. W. Holzmüller danke ich für die Anregung zu der Arbeit und für wertvolle Hinweise bei der Durchführung.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, Abteilung Technische Physik.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1957.

Vorli
einer kle
die „Pu
der Reg

Isot
lich der
Dampf

Dies
z. B. b
wird fa
besser,
einer b
malen
toren,
des ver
gezwun
so klein
etwa 1

Ein
wobei
benutz

Ab
nach
topenc
auf ste
nur m
daß ei

De
station
schär

Zur Isotopentrennung durch Destillation

Von G. Richter

Mit 2 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Vorliegende Notiz beweist die wesentliche Steigerung der Trennleistung einer kleinen Durchsatzschwankungen ausführenden Destillationskolonne durch die „Pufferwirkung“ ihres Flüssigkeitsinhalts. Hierdurch wird die Aufgabe der Regelung der Destillation bei kleinem Trennfaktor wesentlich erleichtert.

1. Einleitung

Isotopentrennung durch Destillation ist immer möglich, wenn die bezüglich der Isotopen verschiedenen Komponenten einer Flüssigkeit ausreichende Dampfdruckunterschiede aufweisen.

Dies ist bei einigen leichten Elementen bzw. deren Verbindungen der Fall, z. B. bei Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Bortrifluorid. Der Trennfaktor wird fast immer — wie in diesen Beispielen — mit fallender Temperatur besser, jedoch sinkt dabei gleichzeitig mit dem Dampfdruck auch der mit einer bestimmten Apparatur erzielbare Materialumsatz. Die Wahl der optimalen Arbeitstemperatur wird durch diese einander entgegenwirkenden Faktoren, oft aber auch durch andere Gegebenheiten, wie etwa die Temperatur des verfügbaren Kühlwassers u. dgl., bestimmt. Hierdurch ist man meist gezwungen, in einem Temperaturgebiet zu arbeiten, in dem der Trennfaktor so klein ist, daß ihm eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses um nur etwa 1–3% entspricht.

Eine Ausnahme hiervon macht nur die Destillation flüssigen Wasserstoffs, wobei aber andere Schwierigkeiten auftreten, wie z. B. die Vorreinigung des benutzten Gases.

Abgesehen von diesem Fall führt der kleine Trennfaktor zur Forderung nach Einhaltung sehr genauer Betriebsbedingungen für Kolonnen zur Isotopendestillation. Und zwar ergeben sich — wenn man nach den üblichen auf stationäre Betriebszustände zugeschnittenen Formeln rechnet — technisch nur mit großem Aufwand erfüllbare Forderungen an die Regelgenauigkeit, so daß ein befriedigendes Arbeiten solcher Anlagen fraglich erscheint.

Demgegenüber wird im folgenden gezeigt, daß bei Berücksichtigung nichtstationärer Vorgänge in der Destillationskolonne eine weit geringere Regelschärfe ausreicht, was praktisch eine große Erleichterung für den Bau und

den Betrieb derartiger Kolonnen bedeutet. Die Ursache dieses günstigen Verhaltens liegt in der Pufferwirkung des Flüssigkeitsinhaltes der Kolonne.

2. Die Grundgleichungen

Zur Erläuterung betrachten wir etwa die Gewinnung von D_2O aus natürlichem Wasser oder anderen Flüssigkeiten mit natürlicher D-Konzentration. Wegen des geringen natürlichen Isotopenverhältnisses von D:H $\approx 1:6600$

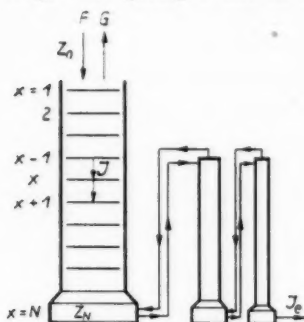


Abb. 1. Serienschaltung von Kolonnen zur Isotopendestillation

müssen sehr große Mengen verarbeitet werden. Man benutzt ein System hintereinander geschalteter Kolonnen, die entsprechend der wachsenden Konzentration des Produktes nach dem Ende der Anlage zu zweckmäßigerweise immer kleineren Durchmesser erhalten (s. Abb. 1). In der Regel besitzt die erste Kolonne oberhalb der Stelle $x = 0$, wo die Zufuhr der Ausgangsflüssigkeit mit der natürlichen D-Konzentration erfolgt, noch einen „Anreicherungs-“ teil“. Wir sehen der Einfachheit halber von ihm ab, weil er regeltechnisch keine Schwierigkeiten macht und nur der (in Abb. 1 gezeichnete) „Anreicherungs-“ teil“ unterhalb $x = 0$ für uns wesentlich ist.

Am unteren Ende der ersten Kolonne seien weitere Kolonnen angeschlossen, und von der letzten werde das praktisch reine ($> 99\text{pro.}$) Produkt abgezogen.

In den Kolonnen werden mehrere isotope Molekülmodifikationen gegeneinander destilliert. Bei Wasser hat man drei Komponenten (H_2O , HD_2O , D_2O) zu unterscheiden, bei Ammoniak wären es sogar vier. Bei Verbindungen vom Typ OH_2 oder NH_3 , welche den Wasserstoff praktisch momentan austauschen, läßt sich jedoch leicht überlegen, daß man so rechnen kann, als ob nur H und D als binäres System gegeneinander zu destillieren sind. Die O- oder N-Atome dienen nur als „Transportmittel“ für den Wasserstoff. Die verschiedenen Molekülmodifikationen kann man außer acht lassen. Für die erste (und die letzte) Kolonne ist dies zwar unwesentlich, für die mittleren Konzentrationsgebiete bedeutet es jedoch eine erhebliche Vereinfachung der Überlegungen: Man braucht nur den Trennfaktor α zwischen D und H zu kennen, wo

$$\alpha = \frac{\text{Molenbruch von D in der Dampfphase}}{\text{Molenbruch von D in der Flüssigkeit}}$$

Für H_2O und NH_3 ist α im gesamten Konzentrationsintervall nur wenig veränderlich und beträgt bei ökonomisch günstigen Arbeitstemperaturen etwa 0,98. Wir setzen des weiteren stets $|1 - \alpha| \ll 1$ voraus.

Da der Hauptleistungsverbrauch in der ersten Kolonne liegt, ist deren einwandfreie Regelung von besonderem Interesse. Wir beschränken uns daher auf diese.

Es sei x die Nummer des theoretischen Bodens von oben nach unten gezählt; $x = 0$ die Stelle mit der natürlichen D-Konzentration;

N die Gesamtzahl der Böden;

$z = z(x)$ der Molenbruch der schweren Komponente D in der Flüssigkeit auf dem Boden x ;

F der Flüssigkeitsstrom in der Kolonne;

G der Gasstrom in der Kolonne;

J der Isotopenstrom in der Kolonne;

J_e der Isotopenabzug am Ende der Anlage.

F, G, J und J_e rechnen wir zweckmäßig in Gramm-Atomen Wasserstoff pro Zeiteinheit. Das anfängliche Isotopenverhältnis beim Eintritt in den Anreicherungssteil $z_0 = z(x=0)$ nehmen wir als zeitlich konstant an, was für unseren Zweck ausreicht.

Wegen unserer Annahme $|1 - \alpha| \ll 1$ ändert sich z von Boden zu Boden sehr wenig, und wir können Differentiale für Differenzen schreiben. Der Isotopenstrom J an der Stelle des Bodens x wird — wenn wir das arithmetische Mittel von J unmittelbar vor und nach dem Boden x nehmen und $z \ll 1$ voraussetzen¹⁾:

$$J = (F - \alpha G) z - \frac{1}{2} (F + \alpha G) \frac{\partial z}{\partial x}. \quad (1)$$

Ändert sich J mit x , so besagt die Kontinuitätsgleichung, wenn C den Inhalt eines theoretischen Bodens an Flüssigkeit und Dampf (in Gramm-Atomen Wasserstoff) bezeichnet:

$$\frac{\partial (Cz)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}. \quad (2)$$

Wir nehmen nun als Modell eines Regelvorganges eine solche periodische Änderung des Durchsatzes an, bei der F und G nicht vom Ort x abhängen; zumindest kann man sich näherungsweise solche Betriebszustände künstlich erzeugt denken, um einen Anhalt für den Einfluß der Pufferwirkung des Kolonneninhaltes auf die Trennleistung zu erhalten. Unter dieser Annahme ist C zeitlich konstant. Weiter sollen F und G nur sehr wenig voneinander differieren, so daß $|F - G|/F \lesssim |1 - \alpha|$ ist und wir daher $\frac{1}{2} (F + \alpha G) \simeq F$ schreiben können. Mit den Abkürzungen $g = 1 - \alpha$; $s(t) = \alpha [F(t) - G(t)]/F$ und

$$1 - \alpha \frac{G}{F} = f(t) = g + s(t) \quad (3)$$

sowie $j = J/F$ und $c = C/F$ erhalten wir aus (1) und (2) die Gleichungen:

$$j = - \frac{\partial z}{\partial x} + [g + s(t)] z = - \frac{\partial z}{\partial x} + f(t) z \quad (4)$$

$$c \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - [g + s(t)] \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - f(t) \frac{\partial z}{\partial x}, \quad (5)$$

$s(t)$ ist eine Funktion, die im Zeitmittel (Zeichen „—“) sehr genau verschwindet: $\overline{s(t)} = 0$. Denn es ist $\overline{F - G} \approx J_e$, und $J_e/F \lesssim |1 - \alpha| z_0$ liegt in der Größenordnung einiger 10^{-6} .

¹⁾ Es ist J (vor x) = $F z_{(x-1)} - \alpha G z_{(x)}$ und J (nach x) = $F z_{(x)} - \alpha G z_{(x+1)}$.

Wenn man mit einem vorgegebenen Kolonnensystem am Ende ein Produkt mit der D-Konzentration von z. B. 99,8% erhalten will, so muß die erste Kolonne eine bestimmte Mindestanreicherung z_N liefern, die wiederum von J_e abhängt. Wir betrachten die mit (4) und (5) am einfachsten zu handelnde Variante der Aufgabe, nämlich die Frage: „Welches J_e kann die erste Kolonne bei vorgegebenem z_N und z_0 gerade noch aufrechterhalten? — Physikalisch läßt sich das Konstanthalten von z_N im Prinzip durch ein „unendlich großes“ Reservoir im Verdampfer der Kolonne realisieren. Die so erhaltene Beziehung zwischen z_N und J_e (bzw. j_e) läßt sich dann zur Bestimmung der maximalen Leistung der Gesamtanlage ausnutzen, wenn die Arbeitscharakteristik aller nachfolgenden Kolonnen bekannt ist.

3. Kolonne ohne Flüssigkeitspufferung, $c = 0$

Im Falle $c = 0$ lautet die Lösung von (5), welche die Grenzbedingungen $z = z_0$ bei $x = 0$ und $z = z_N$ bei $x = N$ erfüllt:

$$z^{(\infty)} = \frac{z_N - z_0}{e^{Nf(t)} - 1} e^{xf(t)} + \frac{z_0 e^{Nf(t)} - z_N}{e^{Nf(t)} - 1}, \quad (6)$$

und (4) liefert*):

$$\bar{j}^{(\infty)} = z_0 \cdot f(t) \frac{[e^{Nf(t)} - z_N/z_0]}{e^{Nf(t)} - 1}. \quad (7)$$

Gl. (6) entspricht der üblichen Berechnungsweise mit Annahme statischer Gleichgewichtszustände in der Kolonne. Das Zeitmittel von j ist

$$\bar{j}^{(\infty)} = g z_0 \left\{ 1 - \left(\frac{z_N}{z_0} - 1 \right) \frac{1}{g} \left(\frac{f(t)}{e^{Nf(t)} - 1} \right) \right\}. \quad (8)$$

Das Zeitmittel der letzten Klammer ist stets größer als $g/(e^{Ng} - 1)$, welcher Wert der ideal geregelten Kolonne ($s(t) = 0$) entspricht. Schwankungen des Durchsatzes verkleinern daher j . Der Mittelwert läßt sich bei bekanntem Verlauf von $f(t) = g + s(t)$ berechnen. Für unseren Zweck genügt es, für $s(t)$ etwa eine periodische Rechteckfunktion mit der Halbperiode τ anzunehmen:

$$\begin{aligned} s(t) &= +s_0 \quad \text{für } 2n\tau < t < (2n+1)\tau, \\ s(t) &= -s_0 \quad \text{für } (2n+1)\tau < t < 2(n+1)\tau, \end{aligned} \quad (9)$$

wo n alle negativen und positiven ganzen Zahlen durchläuft. Abb. 2 zeigt in der Kurve „ $\omega c = 0$ “ die Isotopenausbeute $j^{(\infty)}$ als Funktion von s_0 an einem typischen Beispiel: $z_N/z_0 = 10$; $g = 0,02$; $N = 150$. Danach ergäben 0,5% Durchsatzschwankungen $\sim 12\%$ Produktionsverlust, was schon recht merklich ist.

4. Kolonne mit Flüssigkeitspufferung, $c > 0$

a) Die sehr lange Kolonne

Wenn wir von Randbedingungen absehen könnten (unendlich lange Kolonne), wäre eine im Bereich $z \ll 1$ physikalisch sinnvolle Lösung von (5):

$$z = \exp \left(-\frac{g}{c} \int_0^t s(t) dt + g x \right) + z_a, \quad (z_a = \text{const}) \quad (10)$$

*) Der obere Index „ (∞) “ bezeichnet stets den Fall $c = 0$.

Der mittlere Isotopenstrom (gemessen in Einheiten F):

$$\bar{j}_s = \bar{j} = g \bar{z} + \overline{(s(t) z)} - \partial \bar{z} / \partial x$$

wird für die Lösung (10) völlig unabhängig von $s(t)$, und zwar ist $\bar{j}_s = g z_a$. Die „unendlich lange“ Kolonne ist unempfindlich gegen Durchsatzschwankungen und liefert die maximal mögliche Isotopenausbeute¹⁾. Eine Verminderung der Trennleistung kann also nur als Randeffekt von den Kolonnenenden herrühren.

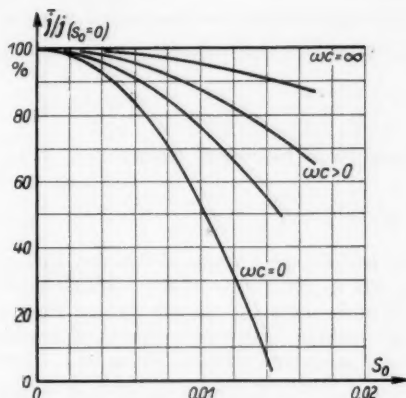


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute von der Amplitude s_0 und der Frequenz ω der Regelschwankungen gerechnet mit $g = 0,02$

b) Der Grenzfall sehr großer ωc

Im Mittel über die Zeit liefert (5) exakt:

$$\frac{\partial^2 \bar{z}}{\partial x^2} - g \frac{\partial \bar{z}}{\partial x} = \overline{\left(s(t) \frac{\partial z}{\partial x} \right)}. \quad (11)$$

Setzt man etwa $s(t) = s_0 \cos \omega t$, so wird

$$\frac{g}{c} \int_0^t s(t) dt = \frac{g s_0}{\omega c} \sin \omega t, \quad (12)$$

und man sieht, daß — zunächst im Falle der Lösung (10) — mit wachsendem ωc die zeitliche Variation von z immer kleiner wird. Dies bleibt qualitativ auch bei Berücksichtigung der Grenzbedingungen bestehen. Für sehr große ωc wird daher z zeitlich konstant; in (11) entsteht auf der rechten Seite 0, so daß für \bar{z} dieselbe Gleichung gilt wie für z im Falle $s \equiv 0$: Bei hinreichend großem ωc arbeitet die Kolonne wie im Zustand idealer Regelung; d. h., kurzperiodische Schwankungen sind unschädlich²⁾.

²⁾ Vorausgesetzt ist, daß die relativen Schwankungen des Koeffizienten $(F + \alpha G)$ von $\partial z / \partial x$ in (1) vernachlässigt werden können.

c) Allgemeiner Fall beliebiger ω c

Man könnte etwa bei der Annahme $s(t) = s_0 \cos \omega t$ von einer Lösung $z^{(0)}$ für $s(t) = 0$ ausgehen, darauf $s(t)$ als „Störung“ einführen und die Abweichung von der Null-Lösung $z^{(0)}$, also $y = z - z^{(0)}$ zu bestimmen suchen. Da eine solche „Störungsrechnung“ nicht leicht zu übersehen ist und außerdem die „Störung“ s im Vergleich zu g im praktischen Falle gar nicht „sehr klein“ zu sein braucht, wählen wir eine andere Form von $s(t)$, welche eine leichtere Integration ermöglicht. Das ist

der Fall rechteckförmiger Durchsatzschwankungen laut (9).

Die Gl. (5) lautet während der positiven Halbwelle (Index 1):

$$c \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - f_1 \frac{\partial z}{\partial x}; \quad f_1 = g + s_0, \quad (13)$$

und während der negativen Halbwelle (Index 2):

$$c \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - f_2 \frac{\partial z}{\partial x}; \quad f_2 = g - s_0. \quad (14)$$

Wir suchen eine rein periodische Lösung, die an den Enden $x = 0$ und $x = N$ die festen Werte z_0 und z_N annimmt. Wäre τ hinreichend groß, dann würde z innerhalb jeder Periode jedesmal die statische Endlösung (6) erreichen, die wir $z_1^{(\infty)}$ bzw. $z_2^{(\infty)}$ nennen und welche durch (6) gegeben sind, wenn dort für f die Werte f_1 bzw. f_2 eingesetzt werden. Für $y_1 = z - z_1^{(\infty)}$ bzw. $y_2 = z - z_2^{(\infty)}$ gelten dieselben Gln. (13) und (14) wie für z . Nur ist hier $y_{1,2} = 0$ an den Enden $x = 0$ und $x = N$. Partikularlösungen, die diese Grenzbedingungen erfüllen, sind:

$$y_{1;\nu} = e^{-\alpha_\nu t} e^{i f_1 x} \sin\left(\frac{\pi \nu}{N} x\right), \quad (15)$$

$$y_{2;\nu} = e^{-\beta_\nu t} e^{i f_2 x} \sin\left(\frac{\pi \nu}{N} x\right),$$

wo ν eine ganze Zahl bedeutet und

$$c \alpha_\nu = \frac{1}{4} f_1^2 + \left(\frac{\pi \nu}{N}\right)^2, \quad (16)$$

$$c \beta_\nu = \frac{1}{4} f_2^2 + \left(\frac{\pi \nu}{N}\right)^2.$$

In jeder Halbwelle kann eine beliebige Lösung mit den gleichen Randwerten (Null) dargestellt werden durch:

$$y_1 = z - z_1^{(\infty)} = e^{i f_1 x} \sum_{\nu=1}^{\infty} A_\nu e^{-\alpha_\nu t} \sin\left(\frac{\pi \nu}{N} x\right) \quad (17)$$

$$y_2 = z - z_2^{(\infty)} = -e^{i f_2 x} \sum_{\nu=1}^{\infty} B_\nu e^{-\beta_\nu t} \sin\left(\frac{\pi \nu}{N} x\right). \quad (18)$$

Die Zeit zählen wir in jeder Halbwelle von $t = 0$ an. Die Koeffizienten A_ν und B_ν sind nun so zu wählen, daß z am Ende (bzw. Anfang) der Halb-

periode 1 identisch wird mit dem z am Anfang (bzw. Ende) der Halbperiode 2. Das gibt zunächst:

$$z_2^{(\infty)} - z_1^{(\infty)} = \begin{cases} e^{\frac{1}{2}f_1 x} \sum_{v=1}^{\infty} A_v e^{-\tau \alpha_v} \sin\left(\frac{\pi v}{N} x\right) + e^{\frac{1}{2}f_2 x} \sum_{v=1}^{\infty} B_v \sin\left(\frac{\pi v}{N} x\right) \\ e^{\frac{1}{2}f_1 x} \sum_{v=1}^{\infty} A_v \sin\left(\frac{\pi v}{N} x\right) + e^{\frac{1}{2}f_2 x} \sum_{v=1}^{\infty} B_v e^{-\tau \beta_v} \sin\left(\frac{\pi v}{N} x\right). \end{cases} \quad (19)$$

Mit Benutzung der Abkürzungen:

$$K_{\mu}^{(1)} = \frac{2}{N} \int_0^N e^{-\frac{1}{2}f_1 x} (z_2^{(\infty)} - z_1^{(\infty)}) \sin\left(\frac{\pi \mu}{N} x\right) dx$$

$$K_{\mu}^{(2)} = \frac{2}{N} \int_0^N e^{-\frac{1}{2}f_2 x} (z_2^{(\infty)} - z_1^{(\infty)}) \sin\left(\frac{\pi \mu}{N} x\right) dx$$

$$T_{\mu\nu}^{\pm} = \frac{2}{N} \int_0^N e^{\pm \frac{1}{2}f_0 x} \sin\left(\frac{\pi \mu}{N} x\right) \sin\left(\frac{\pi \nu}{N} x\right) dx; \quad s_0 = \frac{1}{2} (f_1 - f_2)$$

kann man aus (19) ableiten:

$$A_v = K_v^{(1)} - \sum_{\mu=1}^{\infty} T_{v\mu}^{-} B_{\mu} e^{-\tau \alpha_{\mu}}$$

$$B_v = K_v^{(2)} - \sum_{\mu=1}^{\infty} T_{v\mu}^{+} A_{\mu} e^{-\tau \beta_{\mu}}$$

$$A_v e^{-\tau \alpha_v} = K_v^{(1)} - \sum_{\mu=1}^{\infty} T_{v\mu}^{-} B_{\mu}$$

$$B_v e^{-\tau \beta_v} = K_v^{(2)} - \sum_{\mu=1}^{\infty} T_{v\mu}^{+} A_{\mu}$$

$$A_v (1 - e^{-\tau \alpha_v}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} T_{v\mu}^{-} B_{\mu} (1 - e^{-\tau \beta_{\mu}})$$

$$B_v (1 - e^{-\tau \beta_v}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} T_{v\mu}^{+} A_{\mu} (1 - e^{-\tau \alpha_{\mu}}).$$

Da die K_v und $T_{v\mu}^{\pm}$ aus (20) (in geschlossener Form) berechenbar sind, liefern die Gln. (21) die A_v und B_v . Im Falle sehr kleiner s_0 , so daß $s_0 N \ll 1$, ist $T_{v\mu}^{\pm} \simeq \delta_{v\mu}$ ($= 1$ für $v = \mu$, sonst $= 0$); ferner wird $K_v^{(1)} = K_v^{(2)} = K_v$, $\beta_v = \alpha_v$ und daher:

$$A_v \simeq B_v \simeq K_v \frac{1}{1 + e^{-\tau \alpha_v}}.$$

Der mittlere Isotopenstrom \bar{j} läßt sich nunmehr aus (4) berechnen; am bequemsten für den Punkt $x = 0$. Dort ist $z = z_0$, also $\bar{j} = g z_0 - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0$, wo z aus (17) und (18) einzusetzen ist. Man erhält zwei Teile:

$$\bar{j} = \bar{j}^{(\infty)} + \bar{j}_e.$$

$\bar{j}^{(\infty)}$ rührt von den statischen Lösungen $z_1^{(\infty)}$ und $z_2^{(\infty)}$ her und entspricht genau dem Wert (8), also dem Fall $c = 0$. Der zweite Teil \bar{j}_c stammt von der Pufferwirkung der Flüssigkeit in der Kolonne und lautet:

$$\bar{j}_c = \frac{\pi}{N} \left\{ \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu \left[B_{\nu} \frac{1 - e^{-\tau \beta_{\nu}}}{\tau \beta_{\nu}} - A_{\nu} \frac{1 - e^{-\tau \alpha_{\nu}}}{\tau \alpha_{\nu}} \right] \right\}.$$

\bar{j}_c ist positiv und unterstützt daher die Trennwirkung. Die numerische Auswertung zeigt, daß — in den für Isotopendestillation typischen Fällen — die Regelgenauigkeit um ein Mehrfaches schlechter sein darf als es die einfache Formel (8) fordert. Und zwar sind, wie in Abb. 2 angedeutet ist, um so größere Schwankungen zulässig, je größer ωc wird.

Es ist zu bemerken, daß man das Verhalten der Kolonne näherungsweise auch dadurch beschreiben kann, daß man sich den Flüssigkeitsinhalt an etwa äquidistanten Stellen der Kolonne konzentriert denkt, die Kolonne also in einige durch Pufferreservoirs getrennte Abschnitte aufteilt und diese nach den Formeln der Ziffer 3 unter Einschluß der Konzentrationsschwankungen der Pufferflüssigkeiten untersucht. Eine Aufteilung in etwa vier Abschnitte genügt oft, wenn man hinzunimmt, daß nach Ziffer 4b) ganz schnelle Schwankungen unschädlich sind. Man kann damit die Betrachtungen von Ziffer 4c) bestätigt finden.

Zeuthen-Miersdorf, Kernphysikalisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1957.

Ein
Metho
geführ

Zu
Helium
schau
Elekt
ns-El
unter
bei W

wobe
des E
des V
die I
oder
Form
anzu
Nähe
schen

(ϱ =
tiefs
tions

Die 1S -Zustände des Heliums

Von Bernhard Kockel

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Eine für die theoretische Berechnung der 1S -Terme des Heliums geeignete Methode wird angegeben und für die Terme $1s^2$, $1s\ 2s$, $1s\ 3s\ ^1S$ durchgeführt.

Zur Bestimmung von Zustandsfunktionen für die höheren 1S -Terme des Heliums, also für die Zustände $1\ s\ n\ s\ ^1S$ ($n \geq 2$) liegt es nahe, von der anschaulichen Vorstellung auszugehen, daß in solchen Zuständen das innere $1s$ -Elektron unter dem Einfluß der vollen Kernladung $+2$ steht, das äußere $n\ s$ -Elektron dagegen wegen der Abschirmung durch das innere Elektron nur unter dem Einfluß einer Ladung $+1$. Die Zustandsfunktionen wären also bei Wahl einer geeigneten Normierung

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) + \psi_{ns}^{(1)}(r_1) \psi_{1s}^{(2)}(r_2) \}, \quad (1)$$

wobei die Funktion $\psi_{1s}^{(2)}$ die auf 1 normierte Grundzustandseigenfunktion des Heliumions, die Funktion $\psi_{ns}^{(1)}$ ebenfalls auf 1 normierte Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms sind. Die oberen Indizes 2 und 1 geben also an, daß die Funktionen Eigenfunktionen in Coulomb-Feldern der Kernladung 2 oder 1 sind. Natürlich besteht keine Aussicht, mit Zustandsfunktionen der Form (1) die Eigenfunktion des Grundzustands des Heliumatoms gut genug anzunähern. Man muß also, um auch für diesen Zustand eine brauchbare Näherung zu erhalten, etwa die beiden ersten Funktionen der Hylleraas'schen Heliumberechnung mitverwenden, also die beiden Funktionen

$$\varphi_0 = \frac{k^3}{\pi} e^{-k(r_1+r_2)} \quad \text{und} \quad \chi_0 = \frac{k^4}{\pi\sqrt{6}} e^{-k(r_1+r_2)} \varrho \quad (2)$$

[ϱ = Abstand der beiden Elektronen]. Z. B. entsteht so, wenn man die drei tiefsten 1S -Terme des Heliumatoms berechnen will, als Ansatz für ein Variationsverfahren die Zustandsfunktion

$$\varphi(r_1, r_2) = \alpha_0 \varphi_0 + \beta_0 \chi_0 + \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 + \alpha_3 \varphi_3 \quad (3)$$

mit φ_0, χ_0 nach Gl. (2) und

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{2}{\pi} (e^{-2r_1-r_2} + e^{-r_1-2r_2}) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \left\{ e^{-2r_1-r_2} \left(1 - \frac{1}{2} r_2 \right) + e^{-r_1-2r_2} \left(1 - \frac{1}{2} r_1 \right) \right\} \\ \varphi_3 &= \frac{2}{3\pi\sqrt{3}} e^{-2r_1-r_2} \left\{ \left(1 - \frac{2}{3} r_2 + \frac{2}{27} r_2^2 \right) + e^{-r_1-r_2} \left(1 - \frac{2}{3} r_1 + \frac{2}{27} r_1^2 \right) \right\}.\end{aligned}\quad (4)$$

Es mag inkonsequent erscheinen, auch die Funktion φ_1 mitzuverwenden; denn sie scheint doch nur brauchbar zu sein als Annäherung an die Eigenfunktion des Heliumgrundzustands, für den ohnehin die Funktionen φ_0 und $\chi_0 = (2)$ verwendet werden. Da man aber für ein Variationsverfahren einen Ansatz aus irgendwelchen ganz beliebigen Funktionen verwenden kann, steht es frei, auch φ_1 mit zum Aufbau der Zustandsfunktionen zu benutzen. Von vornherein ist dann klar, daß die Eigenfunktion des Grundzustands „in der Nähe von“ φ_0 liegen, d. h. einen großen Koeffizienten α_0 und kleine Koeffizienten $\beta_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ haben wird und daß die Eigenfunktionen der Zustände $1s\ 2s\ 1S$ und $1s\ 3s\ 1S$ in demselben Sinne „in der Nähe von“ φ_2 bzw. φ_3 liegen werden. Die beiden anderen Teilfunktionen χ_0 und φ_1 dienen also nur dazu, den drei Zustandsfunktionen die Möglichkeit zu geben, sich den wirklichen Eigenfunktionen der drei Zustände besser anzuschmiegen.

Die Zustandsfunktionen (3) sind Funktionen 5. Näherung im Sinn des Variationsverfahrens, d. h. sie enthalten 5 variierbare Parameter, nämlich die Abschirmkonstante k aus (2) und vier von den fünf linear auftretenden Parametern $\alpha_0, \beta_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, von denen je einer willkürlich wählbar ist. Der Wert von k wurde nun nur genähert bestimmt. Es wurde nämlich derjenige Wert von k gewählt, der in einer nur aus $\alpha_0\varphi_0 + \beta_0\chi_0$ bestehenden Funktion den besten Energiewert für den Grundzustand $1s^2\ 1S$ ergibt. Dieser optimale Wert von k ergab sich zu

$$k = 1,85. \quad (5)$$

Für die Bestimmung der günstigsten Zustandsfunktionen (3) wurde dann dieser Wert $k = 1,85$ fest beibehalten, so daß nur noch nach linear auftretenden Parametern, nämlich, wie schon gesagt, nach vier von den fünf Parametern $\alpha_0, \beta_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ zu variieren war. Diese Variation führt in bekannter Weise zu der Aufgabe, Säkulardeterminanten zu lösen, deren Elemente in Anhang I angegeben sind. Hier mögen zunächst die Ergebnisse aufgeschrieben werden.

Tabelle 1
Vergleich theoretisch und experimentell bestimmter Energiewerte

Zustände		$1s^2\ 1S$	$1s\ 2s\ 1S$	$1s\ 3s\ 1S$	
Bindungsenergie	{	198305 ¹⁾	32033,30 ¹⁾	13445,84 ²⁾	cm ⁻¹
experimentell		a 0,90354	0,14595	0,06126	DRy
berechnet aus (3)		c 0,8951	0,1430	0,0598	DRy
andere Berechnungen		d 0,90372 ³⁾	0,1449 ⁴⁾	—	DRy

¹⁾ Aus Landolt-Börnstein oder aus R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Atomic Energy States. McGraw-Hill, New York u. London 1932.

²⁾ Aus R. F. Bacher u. S. Goudsmit, l. c. Im Landolt-Börnstein liegt ein Druckfehler vor.

³⁾ S. Chandrasekhar u. G. Herzberg, Physic. Rev. **98**, 1050 (1955).

⁴⁾ E. A. Hylleraas u. B. Undheim, Z. Physik **65**, 759 (1930).

In dieser Tabelle sind die Zahlen in der Zeile b aus denen in der Zeile a durch Umrechnung gemäß $1 \text{ DRy} = 219474,608 \text{ cm}^{-1}$ entstanden. Das Doppelyrdborg wurde also als feste durch R_{∞} (Rydbergzahl für unendliche Kernmasse) bestimmte Energieeinheit angesehen. Die Zahlen in der Zeile c und ebenso die weiter unten berechneten Energiewerte wurden keiner Kernmassenkorrektur unterworfen, weil sich das auf Grund der erreichten Genauigkeit nicht lohnte. Der Vergleich der Zeilen b und c zeigt, daß eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment besteht. Die Fehler sind der Reihe nach 0,9%; 2,0% und 2,4%. Die Zeile d gibt andere berechnete Werte zum Vergleich. Der Wert 0,90372 DRy ist der von Chandrasekhar und Herzberg³⁾ berechnete Wert (ohne Massenkorekturen und relativistische Korrektur); der Wert 0,1449 DRy wurde von Hylleraas und Undheim⁴⁾ berechnet. Der Grund dafür, daß die Werte unter c schlechter mit der Erfahrung übereinstimmen als die Werte unter d ist natürlich der, daß die Zustandsfunktion (3) weniger variierbarer Parameter enthalten als die von Chandrasekhar, Herzberg, Hylleraas und Undheim verwendeten Zustandsfunktionen.

Die zu den Energiewerten der Zeile c gehörenden, normierten angenäherten Eigenfunktionen sind

$$1s^2 1S \psi = \frac{1}{1,8015} (\varphi_0 + 0,4900 \chi_0 + 0,2769 \varphi_1 - 0,0194 \varphi_2 - 0,0118 \varphi_3)$$

$$1s 2s 1S \psi = \frac{1}{1,0656} (0,2696 \varphi_0 + 0,0634 \chi_0 - 0,4354 \varphi_1 + \varphi_2 + 0,0903 \varphi_3) \quad (6)$$

$$1s 3s 1S \psi = \frac{1}{1,0217} (0,1301 \varphi_0 + 0,0284 \chi_0 - 0,1813 \varphi_1 - 0,1475 \varphi_2 + \varphi_3).$$

Nebenher hat sich bei der Berechnung ein sehr merkwürdiges Resultat ergeben: Wenn man als Zustandsfunktionen für die $1s n s 1S = \text{Zustände } (n \geq 2)$ nur die nichtsymmetrisierten Funktionen

$$\varphi_n = \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) \quad (7)$$

verwendet und für diese Funktionen die Energiemittelwerte

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \iint \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) H \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \iint \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{\varrho} \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

bildet, so erhält man sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wie die Tab. 2 zeigt. Der Fehler des berechneten Wertes liegt bei allen außer dem $1s 13s 1S$ -Term unter 1%. Daraus ist aber natürlich nicht der Schluß zu ziehen, daß die Zustandsfunktionen $\varphi_n = (7)$ gute Näherungen für die exakten Eigenfunktionen dieser Zustände sind. Denn die Funktionen (7) sind ja prinzipiell schlecht, weil sie nicht symmetrisiert sind. Außerdem wurde keine Linearkombination dieser Funktion gebildet und somit keine Säkulardeterminante gelöst, und es wurde auch nicht berücksichtigt, daß die Funktionen (7) keinen vollständigen Funktionssatz darstellen. Diese letzteren beiden Fehler der Berechnung seien unter dem Stichwort zusammengefaßt, daß die energetische Kopplung zwischen den Zustandsfunktionen (7)

Tabelle 2
Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Bindungsenergien der $1S$ -Zustände

n	2	3	4	5	6	7	
Bindungsenergie	32033,30 ¹⁾	13445,94 ²⁾	7370,50 ¹⁾	4647,22 ¹⁾	3195,83 ¹⁾	2331,81 ¹⁾	cm ⁻¹
experimentell	0,145954	0,061264	0,033582	0,02174	0,014561	0,010625	DRy ⁴⁾
berechnet aus (8)	0,14652 ⁶⁾	0,06185 ⁶⁾	0,03390 ⁶⁾	0,02135 ⁶⁾	0,01467 ⁷⁾	0,01070 ⁷⁾	DRy

n	8	9	10	11	12	13	
Bindungsenergie	1775,97 ⁸⁾	1397,87 ⁸⁾	1128,64 ⁸⁾	—	780,74 ⁸⁾	655,22 ⁸⁾	cm ⁻¹
experimentell	0,008092	0,006369	0,005142	—	0,003557	0,002985	DRy ⁴⁾
berechnet aus (8)	0,00814 ⁷⁾	0,00640 ⁷⁾	0,00517 ⁷⁾	0,00426 ⁷⁾	0,00357 ⁷⁾	0,00304 ⁷⁾	DRy

nicht berücksichtigt wurde. Die richtige Aussage auf Grund der Tab. 2 ist dann die folgende: Symmetrisiert man die Funktionen (7) und berücksichtigt ihre energetische Kopplung, so erhält man Änderungen der in Tab. 2 angegebenen berechneten Energiewerte, die sich gerade ungefähr gegenseitig kompensieren.

Die Ergebnisse in der Tab. 2 ermöglichen nun, eine Vermutung zu äußern über die energetische Lage der Terme $2s\,ns\,1S$ ($n \geq 3$), die experimentell nicht bekannt sind. Dazu muß man annehmen, daß die Energie dieser Zustände ebenfalls gemäß (7) und (8), also aus

$$Z_n = \psi_{2s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) \quad (7)$$

$$\bar{E} = \iint \psi_{2s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) \left(-\frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{\varrho} \right) \psi_{2s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (8)$$

genähert gefunden werden kann. Daß das so sein muß, wird kaum bewiesen werden können. Es handelt sich also nur um einen Verdacht, wobei dieses Wort in dem Sinn gemeint sei, daß ein „Verdacht“ etwas noch Schwächeres ist als eine „Vermutung“. Man findet:

Tabelle 3
Vermutete Energie der Terme $2s\,ns\,1S$

Zustand	$2s\,3s\,1S$	$2s\,4s\,1S$	$2s\,5s\,1S$	$2s\,6s\,1S$	$2s\,7s\,1S$	
Energie	-0,5736 ⁹⁾	-0,5388 ⁹⁾	-0,5238 ¹⁰⁾	-0,5160 ¹⁰⁾	-0,5116 ¹⁰⁾	DRy

Die hier angegebenen Energiewerte sind so zu verstehen, daß Energie = 0 das vollständig in α -Teilchen und zwei Elektronen zerlegte He-Atom bedeutet. Der Term $2s^2\,1S$ kann nicht in die Tabelle aufgenommen werden, weil auch für den $1s^2\,1S$ -Term die Berechnung nach (8) zu einem sehr schlechten Er-

⁵⁾ Ebenfalls umgerechnet mit 1 DRy = 219474,608 cm⁻¹.

⁶⁾ Berechnet mit (14) in Anhang II.

⁷⁾ Berechnet mit (17) in Anhang II.

⁸⁾ Aus R. F. Bacher u. S. Goudsmit, l. c.

⁹⁾ Berechnet nach (18) in Anhang II.

¹⁰⁾ Berechnet nach (20) in Anhang II.

Tabelle 4

Skalarprodukte und Elemente der Hamiltonmatrix für die Funktionen $\varphi_0, \chi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$

Skalarprodukte				
φ_0	χ_0	φ_1	φ_2	φ_3
1	$\frac{35}{16/6}$	$\frac{256 k^2}{(k+2)^2 (k+1)^2}$	$\frac{64 \sqrt{2} k^2 (k-1)}{(k+2)^2 \left(k + \frac{1}{2}\right)}$	$\frac{256 k^2}{9 \sqrt{3} (k+2)^2} \cdot \frac{1}{(k-1)(3k-1)} \cdot \frac{1}{\left(k + \frac{1}{3}\right)}$
$k^2 - \frac{27}{8} k$	1	$\frac{256 k^4}{\sqrt{6} (k+1)^2} \left\{ \frac{5k^2 + 14k + 11}{(k+2)^2} - \frac{5k+7}{(2k+3)^2} \right\}$	s. o.	s. o.
$\frac{25 k^2}{16 \sqrt{6}} - \frac{13 k}{2 \sqrt{6}}$	$\frac{2}{3} k^2 - \frac{253}{96} k$	$\frac{2^9}{1 + 3^6}$	$\frac{2^{11} \sqrt{2}}{3^3 5^4}$	$\frac{2^8 \cdot 10}{\sqrt{3} \cdot 7^2}$
$-\frac{640 k^3}{(k+2)^2 (k+1)^2} + \frac{128 k^2}{\sqrt{6} (k+2)^2} \left\{ \frac{9k+14}{(2k+3)^2} - \frac{6k^2+16k+12}{(k+1)^2} \right\}$	$-\frac{5}{2} \frac{(\chi_0/\varphi_1)}{+ \frac{k}{\sqrt{6}} \frac{(\varphi_0/\varphi_1)}{+ \frac{128 k^2}{\sqrt{6} (k+2)^2} \left\{ \frac{9k+14}{(2k+3)^2} - \frac{6k^2+16k+12}{(k+1)^2} \right\}}$			
$-\frac{17}{8} \frac{(\varphi_0/\varphi_2)}{+ \frac{k}{\sqrt{6}} \frac{(\varphi_0/\varphi_2)}{+ \frac{128 k^2}{\sqrt{6} (k+2)^2} \left\{ \frac{9k+14}{(2k+3)^2} - \frac{6k^2+16k+12}{(k+1)^2} \right\}}$	$-\frac{17}{8} \frac{(\chi_0/\varphi_2)}{+ \frac{k}{\sqrt{6}} \frac{(\varphi_0/\varphi_2)}{+ \frac{128 k^2}{\sqrt{6} (k+2)^2} \left\{ \frac{9k+14}{(2k+3)^2} - \frac{6k^2+16k+12}{(k+1)^2} \right\}}$		$1 + \frac{2^{14}}{5^8}$	$\frac{90 \cdot 2^{10} \cdot \sqrt{6}}{5^4 \cdot 7^2}$
$4k+2$	$32 k^4 \left\{ 6k^2 + 10k^2 + k - 8 \right\}$	$652 \sqrt{2}$		53 663

q_1	$-\frac{640}{k^3} \left\{ \begin{array}{l} (k+2)^3(k+1)^3 \\ 128k^3(3k+5) \\ (k+2)^3(2k+3)^3 \end{array} \right\}$	$-\frac{5}{2}(x_0/q_1) + \frac{k}{\sqrt{6}}(q_0/q_1) + \frac{128k^4}{\sqrt{6}(k+2)^3} \left\{ \begin{array}{l} 9k+14 \\ (2k+3)^2 \\ 6k^3+16k+12 \end{array} \right\} - \frac{(k+1)^3}{(k+1)^3}$	$-\frac{145}{54} - \frac{2^8 \cdot 7^2}{3^6}$	$1 + \frac{2^{14}}{5^8}$	$\frac{90 \cdot 2^{10} \cdot \sqrt{6}}{5^4 \cdot 7^3}$	q_2
q_2	$-\frac{17}{8}(q_0/q_2) + \frac{k}{\sqrt{6}}(q_0/q_2) - \frac{32}{\sqrt{3}} \frac{k^4}{(k+2)^3} \left\{ \begin{array}{l} 6k^3+10k^2+k-8 \\ (k+\frac{1}{2})^4 \end{array} \right\} - \frac{18k^2+\frac{83}{2}k+23}{(2k+\frac{5}{2})^3}$	$-\frac{16\sqrt{2}k^3}{4k+3} \left\{ \begin{array}{l} 4k+2 \\ (k+2)^3(2k+\frac{5}{2}) \end{array} \right\} + \frac{5^4}{(k+2)^3(2k+\frac{5}{2})^3}$	$-\frac{652\sqrt{2}}{11^4} - \frac{2^{10}\sqrt{2} \cdot 85193}{3^3 \cdot 5^4 \cdot 11^4}$	$-\frac{53663}{8 \cdot 5^5} - \frac{27 \cdot 347}{5^8}$	$1 + \frac{100 \cdot 2^7 \cdot 3^3}{7^{10}}$	q_3
q_3	$-\frac{37}{18}(q_0/q_3) - \frac{64k^3}{3\sqrt{3}} + \frac{602}{9}k + \frac{530}{27}$	$-\frac{161\sqrt{3}}{2^{13}} - \frac{3779243}{\sqrt{3} \cdot 7^5 \cdot 3^9}$	$-\frac{4\sqrt{6} \cdot 706723}{29^6} - \frac{2^{10}\sqrt{6}}{5^3 \cdot 7^5 \cdot 29^6}$	$-\frac{10188141}{6 \cdot 7^7} - \frac{2^8 \cdot 256689}{7^{10}}$		

φ_3	$\frac{3\sqrt{3}}{24k^3 + 72k^2 + \frac{602}{9}k + \frac{530}{27}} - \frac{(k+2)^3 \left(2k + \frac{7}{3}\right)}{3\sqrt{3}}$	s. o.	$-\frac{2^{13}}{3 \cdot 779 \cdot 243} \sqrt{\frac{2^{10}}{5^3 \cdot 7^3 \cdot 29^3}}$	$-\frac{6 \cdot 7^7}{2^3 \cdot 256 \cdot 689} \frac{1}{7^{10}}$
	φ_0	χ_0	φ_1	φ_2
				φ_3

Elemente der Hamilton matrix

gebnis f
(zusätzl
weil die
Zustand

ist (der
gleiche
ist, und
Termen

Zur
funktio
Hamil
in und
Die

$\langle q_2/\chi_0 \rangle$

$\langle q_3/\chi_0 \rangle$

$\langle q_3/H \rangle$

u
scheir
(Eine
A 142
Ann.

gebnis führt¹¹⁾. Auch der Term $2s\ 3s\ 1S$ sei mit einem Fragezeichen versehen (zusätzlich zu den Fragezeichen, die implizite in dem Text vor Tab. 3 stehen), weil die Ergebnisse in Tab. 2 offenbar damit zusammenhängen, daß für die Zustandsfunktionen (7)

$$\frac{r \text{ des Außenelektrons}}{r \text{ des Innenelektrons}} = 8, 18, 32, 50, \dots$$

ist (der Reihe nach für die Zustände $1s\ 2s\ 1S$, $1s\ 3s\ 1S$ usw.), während der gleiche Ausdruck für die Zustände $2s\ 3s\ 1S$, $2s\ 4s\ 1S \dots 4\frac{1}{2}, 8, 12\frac{1}{2}, 18 \dots$ ist, und damit das Entfernungsverhältnis im $1s\ 2s\ 1S$ -Term bei den $2s\ ns\ 1S$ -Termen erst beim $2s\ 4s\ 1S$ -Term erreicht ist.

Anhang I

Zur Berechnung der Energiewerte in Tab. 1 und der genäherten Eigenfunktionen (6) braucht man die Skalarprodukte und die Matrixelemente des Hamilton-Operators für die Funktionen $\varphi_0, \chi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$. Sie sind analytisch in und vor Tab. 4 und in Zahlen in Tab. 5 angegeben.

Die in der Tabelle aus Platzmangel fehlenden Terme heißen

$$(\varphi_2/\chi_0) = \frac{32k^4}{\sqrt{3}} \left\{ \frac{6k-9}{(k+2)^3 \left(k+\frac{1}{2}\right)^5} + \frac{4k-2}{(k+2)^5 \left(k+\frac{1}{2}\right)^3} - \frac{4k+2}{(k+2)^4 \left(2k+\frac{5}{2}\right)^4} - \frac{8k+6}{(k+2)^5 \left(2k+\frac{5}{2}\right)^3} \right\}$$

$$(\varphi_3/\chi_0) = \frac{128\sqrt{2}k^4}{9} \left\{ \frac{3}{(k+2)^3 \left(k+\frac{1}{3}\right)^4} - \frac{8}{(k+2)^3 \left(k+\frac{1}{3}\right)^5} + \frac{40}{9(k+2)^3 \left(k+\frac{1}{3}\right)^4} + \frac{2}{(k+2)^5 \left(k+\frac{1}{3}\right)^2} - \frac{8}{3(k+2)^5 \left(k+\frac{1}{3}\right)^3} + \frac{8}{9(k+2)^5 \left(k+\frac{1}{3}\right)^4} - \frac{1}{(k+2)^4 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^3} + \frac{2}{(k+2)^4 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^4} - \frac{8}{9(k+2)^4 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^5} - \frac{2}{(k+2)^5 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^2} + \frac{8}{3(k+2)^5 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^3} - \frac{8}{9(k+2)^5 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^4} \right\}$$

$$(\varphi_3/H/\chi_0) = -\frac{37}{18}(\varphi_3/\chi_0) + \frac{k}{\sqrt{6}}(\varphi_0/\varphi_3) - \frac{64\sqrt{2}k^4}{9} \left\{ \frac{6k^2-8k+2}{3(k+2)^3 \left(k+\frac{1}{3}\right)^5} + \frac{4k^2+\frac{4}{27}}{(k+2)^5 \left(k+\frac{1}{3}\right)^3} - \frac{4k^2+\frac{20}{3}k+\frac{25}{9}}{(k+2)^4 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^4} - \frac{16k^2+32k+\frac{436}{27}}{(k+2)^5 \left(2k+\frac{7}{3}\right)^3} \right\}.$$

¹¹⁾ Für den $2s\ 2s\ 1S$ -Term gibt die Berechnung nach (8') $-0,6878$ DRy. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist jedoch diesem Wert keine physikalische Bedeutung beizumessen. (Eine Angabe bei R. Whiddington u. H. Priestley, Proc. Roy. Soc. London A 145, 462 (1934) führt auf $-0,75$ DRy.)

Tabelle 5
Zahlenwerte für Skalarprodukte und die Elemente der Hamiltonmatrix, berechnet mit $k = 1,85$

Skalarprodukte						
φ_0	Z_0	φ_1	φ_2	φ_3	φ_0	
1	0,89304	1,22698	0,27988	0,14204		
φ_0	-2,82125	1	1,24882	0,18897	0,08963	Z_0
Z_0	-2,72601	-2,59385	1,70233	0,17163	0,08794	φ_1
φ_1	-3,56562	-3,64358	-4,83608	1,04194	0,02149	φ_2
φ_2	-0,76579	-0,57116	-0,56233	-2,26022	1,01101	φ_3
φ_3	-0,38457	-0,27554	-0,28760	-0,06916	-2,09093	
φ_0	Z_0	φ_1	φ_2	φ_3		
Matrizelemente der Hamiltonmatrix						

Anhang II

Zur Berechnung der Energiemittelwerte (9) für die Zustandsfunktionen $\varphi_n = \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2)$ hat man auszugehen von

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{\varrho} \right) \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) \\ &= \left(-2 - \frac{1}{2n^2} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{\varrho} \right) \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) \end{aligned} \quad (9)$$

und erhält so

$$\bar{E}_n = -2 - \frac{1}{2n^2} - \iint \psi_{1s}^{(2)}(r_1)^2 \psi_{ns}^{(1)}(r_2)^2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{\varrho} \right) d\tau_1 d\tau_2. \quad (10)$$

Trägt man hier

$$\psi_{1s}^{(2)}(r_1) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2r_1} \quad (11)$$

$$\psi_{ns}^{(1)}(r_2) = \frac{1}{n^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-\frac{r_2}{n}} R_n(r_2) \quad (12)$$

mit

$$R_n(r_2) = 1 - \frac{n-1}{1!2!} \frac{2r_2}{n} + \frac{(n-1)(n-2)}{2!3!} \left(\frac{2r_2}{n} \right)^2 \dots \quad (13)$$

ein, so erhält man

$$\begin{aligned}\bar{E}_n &= -2 - \frac{1}{2n^2} - \frac{128}{n^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r_2}{n}} R_n^2(r_2) r_2^2 dr_2 \int_0^\infty e^{-4r_1} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) r_1^2 dr_1 \\ &= -2 - \frac{1}{2n^2} - \frac{4}{n^3} \int_0^\infty e^{-\left(4 + \frac{2}{n}\right)r_2} R_n^2(r_2) \left(2 + \frac{1}{r_2} \right) r_2^2 dr_2\end{aligned}\quad (14)$$

und diese Beziehung (14) muß nun für $n = 2, 3, 4, \dots$ ausgewertet werden. Für größere n kann ein Näherungsverfahren benutzt werden, bei dem man von der Tatsache ausgeht, daß der große Exponent $4 + \frac{2}{n}$ in (14) mit sich bringt, daß nur kleine r_2 wesentlich zu dem Integral in (14) beitragen. Aus diesem Grund kann man für größere n die Zustandsfunktion $\psi_{ns}^{(1)}(r_2)$ durch $\psi_{\infty s}^{(1)}(r_2)$ ersetzen, also durch eine Wasserstoff- s -Funktion an der Grenze des diskreten Spektrums. Natürlich muß diese so normiert werden, daß sie für kleine r_2 mit der Funktion $\psi_{ns}^{(1)}(r_2)$ in (12) möglichst gut übereinstimmt. Das leistet die Funktion

$$\psi_{\infty s}^{(1)}(r_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n^{3/2}}} \frac{1}{r_2} J_1(2\sqrt{2}r_2); \quad J_1 = \text{Bessel-Funktion 1. Ordnung.} \quad (15)$$

Trägt man sie in (10) ein, so erhält man

$$\bar{E}_n = -2 - \frac{1}{2n^2} - \frac{2}{n^3} \int_0^\infty e^{-4r_2} J_1^2(2\sqrt{2}r_2) \left(2 + \frac{1}{r_2} \right) r_2 dr_2, \quad (16)$$

woraus nach Auswertung des jetzt von n unabhängigen Integrals

$$\bar{E}_n = -2 - \frac{1}{2n^2} - \frac{0,1684}{n^3} \quad (17)$$

entsteht. Diese Beziehung ist in Tab. 2 ab $n = 6$ benutzt worden.

Für die Auswertung von (8') gibt eine der eben durchgeführten analogen Rechnung

$$\bar{E}_n = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} - \frac{4}{n^3} \int_0^\infty e^{-\left(2 + \frac{2}{n}\right)r_2} R_n^2(r_2) \left(r_2^2 + r_2 + \frac{3}{2} + \frac{1}{r_2} \right) r_2^2 dr_2, \quad (18)$$

während die Näherungsrechnung mit Hilfe von (15) auf

$$\bar{E}_n = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} - \frac{2}{n^3} \int_0^\infty e^{-2r_2} J_1^2(2\sqrt{2}r_2) \left(r_2^2 + r_2 + \frac{3}{2} + \frac{1}{r_2} \right) r_2 dr_2, \quad (19)$$

woraus nach Auswertung des Integrals die in Tab. 3 ab $n = 5$ benutzte Beziehung

$$\bar{E}_n = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} - \frac{0,471}{n^3} \quad (20)$$

entsteht.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1957.

Die Hyperfeinstruktur des Grundzustandes des Europiums

Von K. Krebs und R. Winkler

Mit 8 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Aus Hyperfeinstrukturaufnahmen werden die Aufspaltungsfaktoren verschiedener Terme des Eu I neu bestimmt, wobei mit Hilfe eines graphischen Ausgleichsverfahrens möglichst hohe Genauigkeit angestrebt wird. Daraus läßt sich dann nach einer von Brix¹⁾ gegebenen Regel der — wegen seiner Kleinheit direkt nicht nachweisbare — Aufspaltungsfaktor des Grundzustandes auf zwei voneinander unabhängigen Wegen zu $A_0 = -0,93 \pm 0,05$ mK berechnen.

1. Einleitung

Die Stellung der Seltenen Erden im Periodischen System ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß in ihrer äußeren Elektronenhülle bei abgeschlossener $(4d)^{10}$ -, $(5p)^6$ - und $(6s)^2$ -Schale eine $4f$ -Schale aufgefüllt wird. Die Leuchtelektronen werden dabei im allgemeinen von der $6s$ -Schale geliefert, so daß die spektroskopischen Grundzustände vom Typ $(4f)^n (6s)^2$ sind²⁾. Die Grundzustände der Seltenen Erden sind bisher — außer am Yb und Eu — noch nicht analysiert worden. Beim Yb (Grundzustand $4f^{14} 6s^2$) ist jedoch die $4f$ -Schale gerade zum Abschluß gebracht; an dem daraus resultierenden 1S_0 -Term ist also eine Kernmomentaufspaltung nicht möglich. (Es wurden auch lediglich Isotopieverschiebungen beobachtet³⁾.) Am Eu konnte eine Aufspaltung des Grundzustandes direkt noch nicht nachgewiesen werden. Dies soll in der vorliegenden Arbeit geschehen.

Einen hierfür interessierenden Ausschnitt aus dem Termschema des Eu zeigt die Abb. 1. Die mit etwa gleicher Häufigkeit existierenden Isotope Eu_{151} und Eu_{153} haben beide den Spin $I = 5/2$, so daß die Darstellung qualitativ, von der absoluten Größe der Aufspaltungen abgesehen, für beide Isotope gilt. Die Grobstruktur ist durch Russell und King⁵⁾ bekannt; Schüler

¹⁾ Herrn Professor Brix, Heidelberg, verdanken wir die Anregung zu dieser Arbeit.

²⁾ Mit Ausnahme des Gd, bei dem das hinzukommende Elektron vorübergehend in die $5d$ -Schale aufgenommen wird.

³⁾ H. Schüler, J. Roig u. H. Korsching, Z. Physik **111**, 165, 386 (1938).

⁴⁾ K. Krebs u. H. Nelkowski, Naturwiss. **40**, 268 (1953).

⁵⁾ H. N. Russell u. A. S. King, Astrophys. Journ. **90**, 155 (1939).

und Schmidt⁶⁾ und später Brix⁷⁾ untersuchten die Hfs. der in Abb. 1 angegebenen Linien, mit Ausnahme von $\lambda = 7040 \text{ \AA}$, und ermittelten daraus die Aufspaltungsfaktoren der Terme $z^{10}P_{7/2}^{\circ}$, $z^{10}P_{9/2}^{\circ}$, $e^{10}S_{9/2}^{\circ}$ und $e^{10}P_{7/2}^{\circ}$ (die im folgenden der Kürze halber mit 1 bzw. 2, 3, 4 indiziert werden). Sie stellten dabei fest, daß der Grundterm wenig oder gar nicht aufspaltet, da die zum Grundterm führenden Linien $\lambda = 7106 \text{ \AA}$ und $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ jeweils nur aus 6 Komponenten bestehen.

Durch eine auch nur geringe Aufspaltung des Grundzustandes, selbst wenn sie sich in den einzelnen Komponenten a, b, \dots noch nicht erkennen läßt, erfahren aber die Schwerpunkte von a, b, \dots , wie aus Abb. 1 schematisch ersichtlich, gegeneinander eine Verlagerung. Die Aufspaltungsfaktoren der Terme $z^{10}P_{7/2}^{\circ}$ und $z^{10}P_{9/2}^{\circ}$ können dann — worauf Brix⁷⁾ schon hingewiesen hat — merklich verfälscht sein, wenn sie einfach aus der Hfs. der Linien $\lambda = 7106 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ berechnet werden. Dadurch wären dann auch die Aufspaltungsfaktoren der höher gelegenen Terme $e^{10}S_{9/2}^{\circ}$ und $e^{10}P_{7/2}^{\circ}$ fehlerhaft, die aus der Hfs. der Linien $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5783 \text{ \AA}$ ermittelt werden. Denn dabei müssen ja die aus $\lambda = 7106 \text{ \AA}$ und $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ gewonnenen Aufspaltungsfaktoren mit verwendet werden. Schüler und Schmidt hatten an $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5783 \text{ \AA}$ nur die intensitätsstärksten Komponenten nachweisen können, d. h. Übergänge $F = n + 1$ ($J = 9/2 \rightarrow F = n$ ($J = 7/2$)). Dadurch erhielten sie grundsätzlich nur Differenzen von Term-aufspaltungen, nicht die Aufspaltungen selbst, und eine Kontrolle der an den Resonanzlinien erhaltenen Aufspaltungsfaktoren war nicht möglich.

Wir wollten deshalb durch Neuvermessung der oben genannten Linien und einer weiteren — $\lambda = 7040 \text{ \AA}$ (siehe Abb. 1) — unter Berücksichtigung auch schwächerer, früher noch nicht beobachteter Komponenten, die wahren Aufspaltungsfaktoren (zunächst des weiter aufspaltenden Isotops Eu_{151}) der in

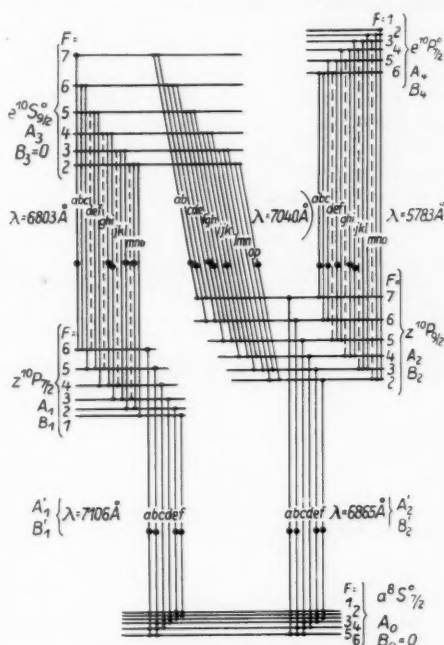


Abb. 1. Termschema der untersuchten Linien. Die gestrichelt eingezeichneten Übergänge sind von verschwindender Intensität und daher in Abb. 2 weggelassen. • Vermessene Komponenten

⁶⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, Z. Physik **94**, 457 (1935).

⁷⁾ P. Brix, Z. Physik **132**, 579 (1952).

Abb. 1 enthaltenden Terme ermitteln. Aus dem Unterschied zwischen den wahren Aufspaltungsfaktoren A_1, B_1, A_2, B_2 und den scheinbaren, aus den Resonanzlinien erhaltenen A'_1, B'_1, A'_2, B'_2 läßt sich dann nach der von Brix (Anhang zu 7)) angegebenen „Regel zur Analyse unaufgelöster Strukturen“ die — wegen ihrer Kleinheit direkt nicht nachweisbare — Aufspaltung des Grundzustandes berechnen.

2. Experimentelles

Die Aufnahmen erfolgten mit einer kleinen, in flüssiger Luft gekühlten und mit Europiumoxyd beschickten Schüler-Hohlkathode und einem ganz aus Invar gefertigten Pérot-Fabry-Interferometer, das auf 2,5 bis 3,5 cm \varnothing abgebildet, hinter dem Kollimator eines Steinheil-Dreiprismen-Spektrographen eingebaut war. Die Verspiegelungen des Interferometers bestanden aus dielektrischen 7fach-Schichten (ZnS-Kryolith⁸⁾), die der jeweils untersuchten Wellenlänge entsprechend hergestellt wurden und Reflexionsvermögen zwischen 93 und 95% besaßen. Als Aufnahmematerial dienten die Platten Perutz Spektral-Rot und Gevaert Scientia 70 A 74. Sie wurden je nach der untersuchten Linie und nach Belastung der Hohlkathode (zwischen 10 und 30 Watt) 10 bis 250 Minuten belichtet. Vermessen wurde mit einem Zeiß-

schen Komparator nach der Methode von Ritschl⁹⁾, die eine exakte Entzerrung der Komponentenabstände gewährleistet.

3. Auswertung und Ergebnisse

a) Die Ermittlung von λ_1 aus $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7040 \text{ \AA}$

In dieser und den folgenden Vermessungen sollten grundsätzlich nur freiliegende Komponenten benutzt werden, um eine hypothesenfreie Auswertung zu ermöglichen¹⁰⁾. Zu diesem

⁸⁾ Für die Herstellung der Verspiegelungen soll Herr Dipl.-Ing. G. Honcia sehr zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ R. Ritschl, Z. Physik 79, 1 (1932).

¹⁰⁾ Eine eventuelle Lageberechnung aus dem Schwärzungsschwerpunkt zusammenfallender Komponenten setzt ja stets voraus, daß dieser mit dem Intensitätsschwerpunkt zusammenfällt, was je nach Gradation und Schwärzungsgrad nicht immer zu stimmen braucht.

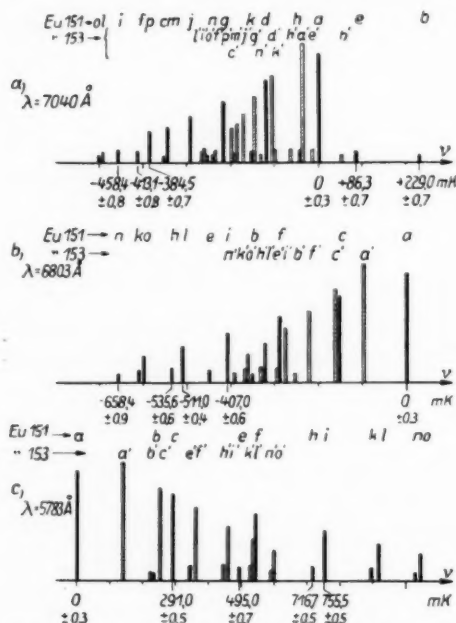


Abb. 2. Aufspaltungsbilder von $\lambda = 7040 \text{ \AA}$, $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5783 \text{ \AA}$. Darunter die Meßergebnisse. Die — direkt nur für die Abstände ermittelten — Fehler wurden gemäß den Regeln der Fehlerrechnung auf die Komponenten verteilt

Zweck wurden zunächst unter Beachtung der bekannten Intensitätsregeln¹¹⁾ die Aufspaltungsbilder entworfen, wie sie nach den früheren Bestimmungen der Aufspaltungsfaktoren und Isotopieverschiebungen⁶⁾⁷⁾ zu erwarten sind. In der Abb. 2a, b ist dies für die Linien $\lambda = 7040 \text{ \AA}$ bzw. 6803 \AA durchgeführt, wobei die Komponenten des weniger aufspaltenden Isotops Eu_{153} mit gestrichelten, der Abb. 1 entsprechenden Buchstaben bezeichnet sind. Vermessen wurden nur die in Abb. 1 mit einem dicken Punkt versehenen Komponenten. Die experimentellen Abstandswerte sind unter den Aufspaltungsbildern angegeben. Es sind Mittelwerte — auch bei den weiter unten behandelten Linien — aus 10 bis 20 Aufnahmen (bei $\lambda = 7040 \text{ \AA}$ aus 5 bis 10 Aufnahmen), die stets, zur Kontrolle auf eventuelle systematische Fehler, mit mindestens zwei verschiedenen Etalons gemacht wurden. In Abb. 3a, b sind als Beispiel 2 Ordnungen aus Pérot-Fabry-Aufnahmen der oben genannten Linien wiedergegeben.

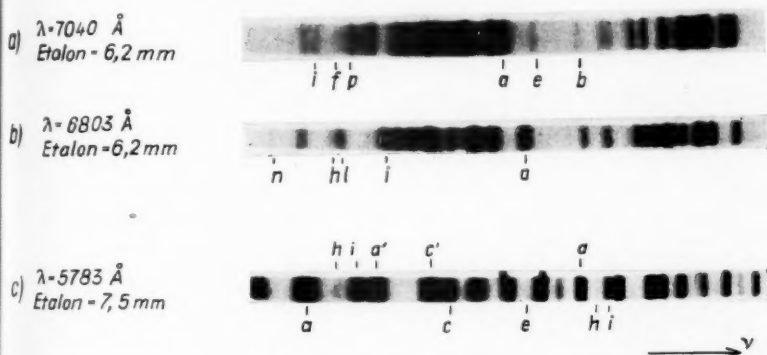


Abb. 3. Pérot-Fabry-Aufnahmen von $\lambda = 7040 \text{ \AA}$, $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5783 \text{ \AA}$, stark vergrößert (und überbelichtet, um die schwachen Komponenten in der Reproduktion erscheinen zu lassen). In e überdecken sich die Ordnungen teilweise

Aus Abb. 1 sind die Werte J und F der einzelnen Hfs.-Terme ersichtlich, so daß sich die Termabstände nach der bekannten Beziehung¹¹⁾

$$T = T_0 + A \cdot \frac{K}{2} + B \left[K(K+1) - \frac{4}{3} I(I+1)J(J+1) \right] \quad (1)$$

mit T_0 als Termschwerpunkt und $K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$, berechnen lassen. So ergeben sich aus der Abb. 1 und 2 leicht folgende Beziehungen (wobei der Abstand zweier Komponenten hier mit einer runden Klammer symbolisiert sei und alle Zahlenangaben in $\text{mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ erfolgen):

$$(fb)_{7040} = 13 A_3 \text{ experimentell} = 642,1 \pm 1; \text{ daraus } A_3 = 49,39 \pm 0,1$$

$$(ie)_{7040} = 11 A_3 \text{ experimentell} = 544,7 \pm 1; \text{ daraus } A_3 = 49,52 \pm 0,1$$

$$(nl)_{6803} = 3 A_3 \text{ experimentell} = 147,4 \pm 1; \text{ daraus } A_3 = 49,13 \pm 0,3.$$

¹¹⁾ H. Kopfermann, „Kernmomente“, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main 1956. Wir benutzen die ältere Form der Gl. (1), um den Vergleich der B -Werte zu früheren Angaben zu erleichtern.

Als gewichtetes Mittel ergibt sich daraus

$$A_3 = A(e^{10}S_{9,2}, \text{Eu}_{151}) = 49,41 \pm 0,07 \text{ mK.} \quad (2)$$

b) Ermittlung von A_2 , B_2 , A'_2 und A_0 aus $\lambda = 7040 \text{ \AA}$ und $\lambda = 6865 \text{ \AA}$

Mit dem nunmehr bekannten Wert A_3 bieten die sechs vermessenen Komponenten i , f , p , a , e , b von $\lambda = 7040 \text{ \AA}$ verschiedene Möglichkeiten der Ermittlung von A_2 und B_2 . Zur bestmöglichen Ausnutzung dieser sechs Messungen sind wir folgendermaßen vorgegangen:

Der Abstand von je zweien der Komponenten (mit Ausnahme von (fb) und (ei) , in die nur A_3 eingeht) ergibt eine Gleichung mit den beiden Unbekannten A_2 , B_2 , so daß ein System von $\binom{6}{2} - 2 = 13$ Gleichungen mit zwei Unbekannten vorliegt, aus dem die Bestwerte A_2 , B_2 , zu ermitteln sind. Für den Abstand (ap) ergibt sich z. B. aus der Abb. 1 die Gleichung:

$$25 A_3 - (ap)_{7040} = 25 A_2 - 200 B_2 \quad (3a)$$

oder numerisch:

$$(1235,3 \pm 1,7) - (384,5 \pm 0,8) = 850,8 \pm 2 = 25 A_2 - 200 B_2 \quad (3b)$$

usf. für jede der 13 Kombinationen von Komponenten; allgemein ausgedrückt also das Gleichungssystem

$$\gamma_i = \alpha_i A_2 + \beta_i B_2 \quad i = 1 \dots 13, \quad (4)$$

wobei die experimentellen Werte, einschließlich der Glieder mit A_3 , auf der linken Seite in der Abkürzung γ_i zusammengefaßt sind. Zweckmäßig schreibt man dies in der Form

$$\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)_i = A_2 + \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_i B_2 \quad (5a)$$

bzw. numerisch für das obige Beispiel

$$34,03 \pm 0,08 = A_2 - 8 B_2. \quad (5b)$$

In einem Koordinatensystem mit den experimentellen Werten $\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)$ als Ordinate und dem bekannten Koeffizientenverhältnis $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$ als Abszisse liegen dann alle Wertepaare $\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)_i$, $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_i$ auf einer Geraden, deren Anstieg $= B_2$ und deren Durchtrittspunkt auf der Ordinatenachse $= A_2$ ist. Experimentell wird dies mehr oder weniger gut erfüllt sein. Die graphische Ermittlung der Bestwerte A_2 , B_2 durch ausgleichendes Hindurchlegen einer Geraden entspricht dann ganz dem Gaußschen Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate, ist jedoch weit einfacher als die rechnerische Ausgleichung des überbestimmten Gleichungssystems mit 2 Unbekannten¹²⁾ und gibt gleichzeitig eine anschauliche Übersicht über die Fehlermöglichkeiten.

In der Abb. 5 ist dies für alle 13 möglichen Kombinationen durchgeführt (untere Gerade). Die benutzten Komponentenpaare sind jeweils an den Punkten $\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)_i$, $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_i$ angegeben. Unter Beachtung der Fehlergrenzen, die aus

¹²⁾ F. R. Helmert, „Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate“, B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1924, sowie G. Schultz, „Formelsammlung zur praktischen Mathematik“, Walter de Gruyter, Berlin 1945, S. 29 ff.

den experimentellen Angaben der Abb. 2 (in Verbindung mit dem Fehler von A_2) für die Ordinatenwerte folgen, ist die Wahl der hindurchgehenden Geraden ziemlich eindeutig. Sie ergibt die Werte

$$\begin{aligned} A_2 &= A(z^{10}P_{9/2}, Eu_{151}) = 33,89 \pm 0,04 \text{ mK}, \\ B_2 &= B(z^{10}P_{9/2}, Eu_{151}) = -0,0178 \pm 0,001 \text{ mK}. \end{aligned} \quad (6)$$

Es ist dabei zu beachten, daß die jeweils $\left(\frac{3}{2}\right) = 3$ Punkte, die aus den Kombinationen von 3 Komponenten folgen, notwendigerweise in einer Linie liegen müssen, da eine Bestimmung von A und B aus drei Komponenten nur eine eindeutige Lösung zuläßt. So erkennt man z. B. an der (gestrichelt angedeuteten) Verbindungslinie (pe) (pb) (eb), daß das Herausfallen von (pe) und (eb) aus dem allgemeinen Trend offenbar an einem Fehler in der Lagebestimmung von e liegt.

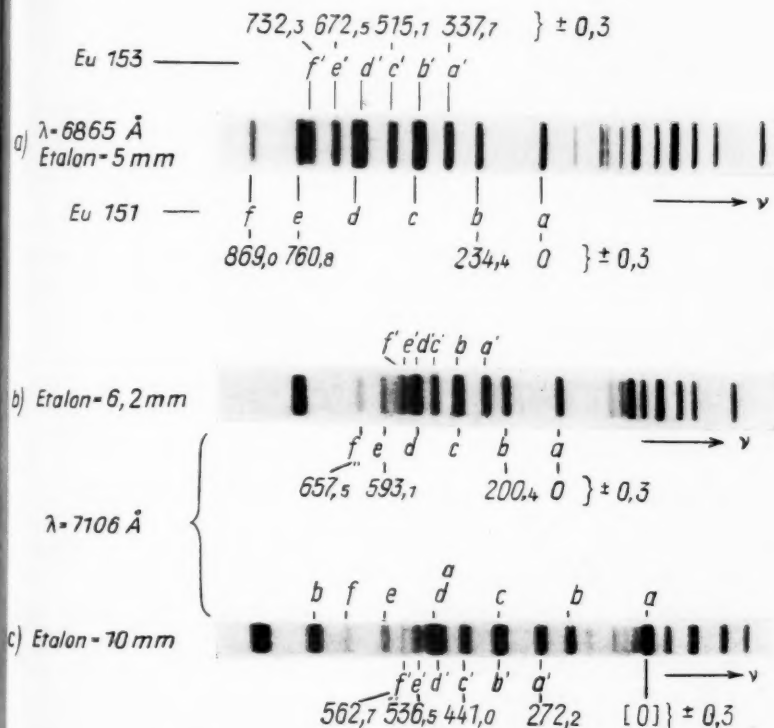


Abb. 4. Pérot-Fabry-Aufnahmen von $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7106 \text{ \AA}$, stark vergrößert, mit Meßergebnissen. Fehlerermittlung wie in Abb. 2. In c überdecken sich die Ordnungen teilweise

In ganz gleicher Weise wurden unter Annahme eines nicht aufspaltenden Grundzustandes aus den 4 freiliegenden Komponenten a, b, e, f von $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ die scheinbaren Aufspaltungsfaktoren A'_2 und B'_2 ermittelt. Die Abb. 4 zeigt

zwei Ordnungen aus einer Pérot-Fabry-Aufnahme mit 5 mm Etalon und enthält die Ergebnisse der Vermessung. Die Wertepaare $\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)_i, \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_i$ sind in der Abb. 5 mit eingetragen.

Der Grundzustand, als S-Term, kann keinen Quadrupolfaktor enthalten; seine Aufspaltung hat also nach den Formeln von Brix⁷⁾ auf B'_2 keinen Einfluß. Es ist demnach zu erwarten, daß B'_2 mit B_2 identisch ist. Dies ist auch tatsächlich der Fall: Ohne jeden Zwang ergibt sich die durch die Punkte von $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ gelegte Gerade als parallel mit der von $\lambda = 7040 \text{ \AA}$, und ganz eindeutig ist

$$A'_2 = 34,63 \pm 0,03 \text{ mK} \quad (7)$$

außerhalb jeder Fehlermöglichkeit von A_2 verschieden.

Nach Brix⁸⁾ ist nun

$$A_0 = \frac{A_2 - A'_2}{\alpha}, \quad (8)$$

wobei α ein von den betreffenden J -Werten abhängiger Faktor, in unserem Falle $= 7,9$ ist. Daraus folgt als erstes Ergebnis für A_0

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{33,89 - 34,63}{7,9} \\ &= -0,95 \pm 0,07 \text{ mK.} \end{aligned} \quad (9)$$

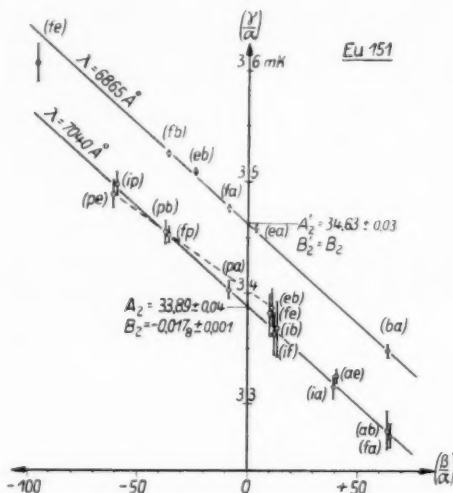


Abb. 5. Graphische Ermittlung von A_2, B_2, A'_2, B'_2 für Eu_{151} . Die Meßpunkte mit gleichem Abszissenwert sind der Deutlichkeit halber nebeneinander gezeichnet. (Das gilt auch für die folgenden Abbildungen)

e) Die Ermittlung von A_1, B_1, A'_1 und A_0 aus $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7106 \text{ \AA}$

Nach demselben Verfahren wurden nun aus $\lambda = 6803 \text{ \AA}$ der Aufspaltungsfaktor A_1 und aus $\lambda = 7106 \text{ \AA}$ die Faktoren A'_1 und B'_1 ermittelt. Das experimentelle Material ist aus den Abb. 2, 3 und 4 ersichtlich, und in Abb. 6 ist der Zusammenhang $\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)_i, \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_i$ dargestellt. Die Fehler der Lagebestimmungen wirken sich hier ungünstiger aus, bedingt durch die meist kleineren Termabstände. Es erschien daher sinnvoll, von vornherein davon Gebrauch zu machen, daß $B'_1 = B_1$ sein muß, also bei der Festlegung der beiden Bestimmungsgeraden einen gleichen Anstieg vorauszusetzen¹³⁾. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} A_1 &= A(z^{10} P_{7/2}, \text{Eu}_{151}) = 32,04 \pm 0,08 \text{ mK} \\ B_1 &= B'_1 = B(z^{10} P_{7/2}, \text{Eu}_{151}) = 0,0094 \pm 0,001 \text{ mK} \\ A'_1 &= 32,95 \pm 0,04 \text{ mK.} \end{aligned} \quad (10)$$

¹³⁾ Man beachte, daß, wie immer man den Anstieg der beiden Geraden wählt, die Lage ihrer Durchtrittspunkte auf der Ordinatenachse trotzdem keiner großen Willkür unterliegt.

Nach Formel (8) erhält man hieraus für A_0 als zweites Ergebnis

$$A_0 = \frac{32,04 - 32,95}{59/63} = -0,91 \pm 0,1 \text{ mK} \quad (11)$$

und schließlich als Mittelwert aus (9) und (11):

$$A_0 = A(\alpha^8 S_{7/2}^0, \text{Eu}_{151}) = -0,93 \pm 0,05 \text{ mK}. \quad (12)$$

Die relativ gute Übereinstimmung der beiden Einzelwerte zeigt, daß die Voraussetzung der Identität von Schwärzungs- und Intensitätsschwerpunkt, von der die Brixsche Regel ja auch Gebrauch macht, in diesem Fall hinlänglich gut erfüllt sein dürfte. Ursache der geringen Aufspaltung dürfte die Störung durch einen Term mit gleichem J -Wert und relativ großem Aufspaltungsfaktor sein (möglicherweise eine Konfiguration $4f^6 6s 7s$)¹⁴).

d) Weitere Ergebnisse

Ausgehend von den nunmehr bekannten Werten A_2, B_2 wurden die Faktoren A_4, B_4 des Terms $e^{10} P_{7/2}$ durch Vermessung von $\lambda = 5783 \text{ \AA}$ neu bestimmt, deren Aufspaltungsbild in Abb. 2c und 3c wiedergegeben ist. Die Auswertung der freiliegenden Komponenten a, c, e, h, i ist in Abb. 7 dargestellt. Als Ergebnis möchten wir angeben

$$\begin{aligned} A_4 &= A(e^{10} P_{7/2}, \text{Eu}_{151}) \\ &= -10,05 \pm 0,1 \text{ mK}, \\ B_4 &= B(e^{10} P_{7/2}, \text{Eu}_{151}) \\ &= -0,008 \pm 0,002 \text{ mK}. \end{aligned} \quad (13)$$

Schließlich wurden in den Linien $\lambda = 7106 \text{ \AA}$ und $\lambda = 6865 \text{ \AA}$ jeweils aus den Komponenten a', c', e', f' , die Aufspaltungsfaktoren A'_1, B'_1 und

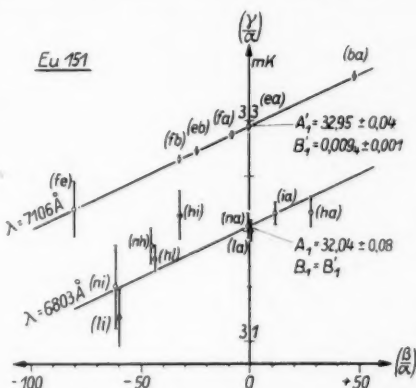


Abb. 6. Graphische Ermittlung von A_1, B_1, A'_1 für Eu_{151}

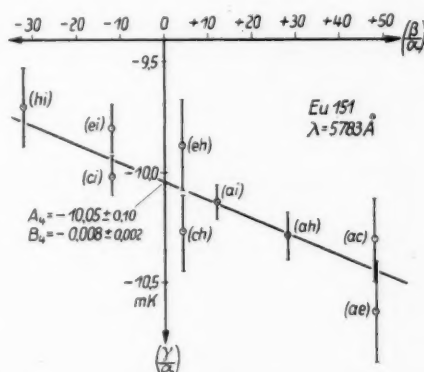


Abb. 7. Graphische Ermittlung von A_4, B_4 für Eu_{151}

¹⁴ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Professor Kopfermann, Heidelberg, kann die Aufspaltung nur von einer solchen Störung herrühren, da es sich um eine halbvolle $4f$ -Konfiguration handelt, deren resultierende Eigenfunktion am Kernort kein Magnetfeld macht.

A'_2 , B'_2 des Eu_{153} neu bestimmt (Abb. 8). In der Tabelle 1 sind diese und alle anderen in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse zusammengestellt. Das Verhältnis $A_{151}:A_{153} = 2,246$ bzw. $2,243 \pm 0,005$ stimmt mit dem der g -Faktoren, die von Bleaney und Low¹⁵⁾ aus der paramagnetischen Resonanz zu $2,235 \pm 0,03$ ermittelt wurden, sehr gut überein.

Mangels genügender freiliegender Komponenten wurde auf eine Neubestimmung der Aufspaltungsfaktoren des enger aufspaltenden Isotops Eu_{153} vorläufig verzichtet. Ihre Berechnung nach Tabelle 1 mittels der Verhältnisse $A_{151}:A_{153}$ und $B_{151}:B_{153}$ ist nach den Ergebnissen von Brix⁷⁾ sicher zulässig. Die Untersuchung getrennter Isotope könnte hier vielleicht bessere Werte liefern. — Eine Erhöhung der Genauigkeit bei der Analyse des Grundzustandes dürfte dagegen mit optischen Mitteln nicht mehr möglich sein und muß wohl den Atomstrahl-Resonanzmethoden vorbehalten bleiben.

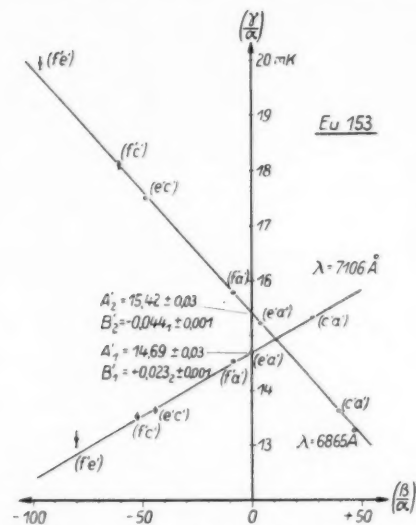


Abb. 8. Graphische Ermittlung von A'_1 , B'_1 , A'_2 , B'_2 für Eu_{153}

Tabelle 1

Konfiguration Term (bzw. Übergang)	Eu_{151}		Eu_{153}		A_{151}	B_{151}
	A	B	A	B	A_{153}	B_{153}
$4 f^7 (8S) 6 s^2$ $a^8 S_{7/2}^o$	$-0,93 \pm,05$	0				
$4 f^7 (8S) 6 s 6 p$ $z^{10} P_{7/2}$	$32,04 \pm,08$	$0,009 \pm,001$				
$4 f^7 (8S) 6 s 6 p$ $z^{10} P_{9/2}$	$33,89 \pm,04$	$-0,017 \pm,001$				
$4 f^7 (8S) 6 s 7 s$ $e^{10} S_{9/2}^o$	$49,41 \pm,07$	0				
$4 f^7 (8S) 5 d^2$ $e^{10} P_{9/2}$	$-10,05 \pm,10$	$-0,008 \pm,002$				
$\lambda = 7106 \text{ \AA}$ ($a^8 S_{7/2}^o - z^{10} P_{7/2}$)	$32,95 \pm,04$	$= B (z^{10} P_{7/2})$	$14,69 \pm,03$	$0,023 \pm,001$	$2,243 \pm,005$	$0,40 \pm,04$
$\lambda = 6865 \text{ \AA}$ ($a^8 S_{7/2}^o - z^{10} P_{9/2}$)	$34,63 \pm,03$	$= B (z^{10} P_{9/2})$	$15,42 \pm,03$	$-0,044 \pm,001$	$2,246 \pm,005$	$0,40 \pm,03$

¹⁵⁾ B. Bleaney u. W. Low, Proc. physic. Soc. (London) A **68**, 55 (1955).

Zum Schluß möchten wir zum Ausdruck bringen, daß wir Zuwendungen aus ERP-Forschungsmitteln wesentliche Förderung unserer Arbeiten verdanken. Auch sind wir der „Gesellschaft der Freunde der TU Berlin“ für die bereitwillige finanzielle Unterstützung beim Bau der Aufdampfanlage für dielektrische Schichten sehr zu Dank verpflichtet.

Berlin-Charlottenburg, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1957.

Zur Frage der Annäherung einer idealen Isotopentrennungskaskade durch eine treppenförmig abgestufte Kaskade im verlustfreien Fall und bei Berücksichtigung stofflicher Verluste

Von Heinz Barwich

Mit 2 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Als Maß für die nutzbare Trennleistung einer Trennstufe in einer realen Kaskade wird der Ausnutzungsgrad η eingeführt, welcher den Bruchteil der Trennleistung der Stufe angibt, der nicht durch Mischungsverluste verloren geht. Bei der Approximation einer idealen Kaskade ohne stoffliche Verluste durch eine treppenförmig abgestufte reale Kaskade ergibt sich das Minimum der Mischungsverluste dann, wenn an der Übergangsstelle von einer Stufengröße zur anderen η stetig ist. Die Anwendung dieser Bedingung führt zu einer einfachen Methode der Berechnung des Aufbaues der optimalen realen Kaskade. Auf Kaskaden mit stofflichen Verlusten ist diese Methode nur dann zu übertragen, wenn die auf den Durchsatz bezogene Verlustgröße ω unterhalb einer kritischen Größe ω_k liegt, die durch die Wertfunktion $\Phi(k, c_0)$ für das Endprodukt und den elementaren Anreicherungskoeffizienten ε der Stufe bestimmt ist. Für Kaskaden mit $\omega > \omega_k$ wird eine Näherungsmethode für die Berechnung des Aufbaues angegeben.

1. Einleitung

Die Frage des günstigsten Aufbaues einer vielstufigen Apparatur zur Isotopentrennung wurde bereits von Hertz in seiner ersten Arbeit, in der er die Beschreibung des auf der Diffusion durch feinporige Diaphragmen beruhenden Trennungsverfahrens gab, erörtert¹⁾. Hierbei ergab sich, daßes zur Erzielung einer maximalen Entmischungsgeschwindigkeit in einer Apparatur, für die die gesamte Oberfläche der Diaphragmen und damit auch der gesamte Aufwand an Pumpleistung vorgegeben ist, günstig ist, die Stufen der Apparatur — im folgenden „Kaskade“ genannt — so zu dimensionieren, daß ihre für den Isotopentransport charakteristische Größe etwa umgekehrt proportional der zu erwartenden Konzentration des gesuchten Isotops in der Trennstufe wird. Da die untersuchte Kaskade jedoch im nichtstationären Betrieb ausgenutzt

¹⁾ G. Hertz, Z. Physik **79**, 108 (1932).

wurde, konnte noch keine mathematische Formulierung für die optimale Abhängigkeit des Transportparameters von der Nummer der Trennstufe gegeben werden.

Für den stationären Betriebszustand ist inzwischen die Frage des Aufbaues der Kaskade für minimalen Leistungsaufwand zur Erzeugung bestimmter Mengen angereicherten und verarmten Endproduktes gelöst worden²⁾. Wenn A die Stromstärke der einer Stufe zugeführten zu trennenden Mischung in Mol/sec ist, so ist die Größe $\sum_n A_n$ — der „totale Fluß“ der Kaskade — ein Maß für den gesamten Leistungsaufwand. Die Kaskade, für welche der totale Fluß für eine gegebene Konzentration k und Entnahmestromstärke τ des angereicherten Endproduktes ein Minimum wird, wird als „ideale Kaskade“ bezeichnet. Für sie gilt für den Verlauf der Konzentration c des gesuchten Isotops:

$$\left(\frac{dc}{dn}\right)_i = \varepsilon c (1 - c), \quad (1)$$

wobei n die Nummer des Trennelementes bedeutet und ε den elementaren Anreicherungskoeffizienten, welcher den Unterschied der Konzentration der leichten Fraktion c_1 und der zugeführten Mischung c_0 gemäß der Beziehung

$$c_1 - c_0 = \varepsilon c_0 (1 - c_0)$$

bestimmt. Für eine beliebige Kaskade gilt für den Konzentrationsverlauf

$$\frac{dc}{dn} = 2 \varepsilon c (1 - c) - \frac{2 \tau (k - c)}{A}. \quad (2)$$

Die Gl. (1) ist ein Ausdruck dafür, daß die Teilströme der beiden Nachbarstufen einer Trennstufe, die an ihrem Eingang zusammengeführt werden, die gleichen Konzentrationen besitzen. Die „ideale Kaskade“ ist also dadurch gekennzeichnet, daß keine Verluste an Trennleistung durch Mischung von Strömen verschiedener Konzentrationen auftreten. Aus (1) und (2) ergibt sich die bekannte Beziehung für die Stromstärke A_i der Stufen einer idealen Kaskade als Funktion von c :

$$A_i = \frac{2 \tau (k - c)}{\varepsilon c (1 - c)}. \quad (3)$$

Durch Integration von (1) erhält man $c(n)$, so daß auch $A_i(n)$ bekannt ist.

2. Die Approximation der idealen Kaskade durch eine Kaskade mit abteilungsweise konstanter Stufengröße

Bei der „realen“ Kaskade wird die durch (3) gegebene Funktion $A_i(c)$ durch eine Treppenkurve ersetzt. Da die Bedingung (1) hierbei verletzt wird, treten jetzt Mischungsverluste auf, auf Grund derer der totale Fluß der realen Kaskade größer als der der idealen wird. Für die Beurteilung der Güte der Annäherung ist es zweckmäßig, den Ausnutzungsgrad η einer Trennstufe einzuführen. Hierunter sei das Verhältnis des idealen Flusses $A_i \Delta n_i$ zu dem realen Fluß $A \Delta n$ an einem kleinen Abschnitt der Kaskade, an dem sich die Konzentration um Δc ändert, verstanden, also

$$\eta = \frac{A_i \Delta n_i}{A \Delta n}. \quad (4)$$

²⁾ K. Cohen, The Theory of Isotope Separation, McGraw Hill, New York 1951, S. 5ff.

Da $\Delta n = \Delta c \left| \frac{dc}{dn} \right|$ gesetzt werden kann, folgt

$$\eta = \frac{A_i \left(\frac{dc}{dn} \right)}{A \left(\frac{dc}{dn} \right)_i} \quad (5)$$

und unter Benutzung von (1) und (2) mit der Abkürzung $\alpha = A_i/A$

$$\eta = \alpha (2 - \alpha). \quad (6)$$

Unter Bezugnahme auf den von Urey eingeführten Begriff der Trennleistung einer Stufe³⁾, die hier den Wert $A \varepsilon^2/2$ hat, stellt $1 - \eta$ den Bruchteil der Trennleistung dar, welcher durch Mischungsverluste verloren geht. Die Größe η verschwindet sowohl für $\alpha = 0$, ($A \rightarrow \infty$) als auch für $\alpha = 2$, ($A = A_i/2$). Der Durchsatz A der realen Stufe muß also mindestens die halbe Größe des Durchsatzes der idealen Stufe besitzen.

Die für den Kaskadenprozeß ausnutzbare Leistung L einer Stufe ergibt sich somit zu:

$$L = \frac{\eta A \varepsilon^2}{2} = \frac{A_i \varepsilon^2}{2} (2 - \alpha). \quad (7)$$

Für $A \rightarrow \infty$ erreicht die nutzbare Leistung den Wert $A_i \varepsilon^2$; eine beliebig große Stufe ersetzt in einer Kaskade also gerade zwei ideale Stufen.

Der Ausnutzungsgrad der gesamten Kaskade $\bar{\eta}$ ergibt sich definitionsgemäß zu:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_{n=1}^N A_{in}}{\sum_{n=1}^N A_n} = \frac{\frac{2\tau}{\varepsilon^2} \int_{c_0}^k \frac{(k-c) dc}{c^2 (1-c)^2}}{\sum_{n=1}^N A_n} = \frac{\frac{2\tau}{\varepsilon^2} \Phi(k, c_0)}{\sum_{n=1}^N A_n}. \quad (8)$$

Hierbei ist für den totalen Fluß der idealen Kaskade $\int_0^N A_i(n) dn$ gesetzt und mit Hilfe von (1) und (3) ausgewertet worden. Dabei tritt die von Peierls in die Kaskadentheorie eingeführte „Wertfunktion“ $\Phi(k, c_0)$ auf⁴⁾.

Bei der Approximation der idealen Kaskade durch eine treppenförmig abgestufte ist also die wirtschaftlichste unter allen möglichen Anordnungen durch den maximalen Wert von $\bar{\eta}$ ausgezeichnet. Für die Ermittlung der optimalen Abstufung erweist sich die oben eingeführte Größe η als nützlich. Sind z. B. die Größen A_k und A_l zweier benachbarter Abschnitte der realen Kaskade vorgegeben, so zeigt es sich, daß die Stelle des Überganges von einer Abteilung zur nächsten durch die Forderung der Stetigkeit des Ausnutzungsgrades η bestimmt ist.

Aus

$$\eta_k = \eta_l \quad (9)$$

folgt nämlich nach Anwendung von (5):

$$\left(\frac{dc}{dn} \right)_k = \frac{A_k}{A_l} \left(\frac{dc}{dn} \right)_l = a \left(\frac{dc}{dn} \right)_l, \quad (10)$$

³⁾ K. Cohen, l. c. S. 14.

⁴⁾ K. Cohen, l. c. S. 15.

wodurch ausgedrückt wird, daß a kleine Stufen vom Durchsatz A_1 durch eine große Stufe vom Durchsatz A_k ersetzt werden können, ohne daß sich der Konzentrationsverlauf an der Kaskade ändert. Da nun a kleine Stufen den gleichen Beitrag zum totalen Fluß liefern wie eine große Stufe, bedeutet dies also, daß der totale Fluß gegenüber dieser Variation der Funktion $A(\eta)$ konstant ist, also ein Extremum hat, das in diesem Falle ein Minimum ist.

Zur Bestimmung des Konzentrationswertes der Übergangsstelle muß zunächst der zugehörige η -Wert ermittelt werden. Zu einem Werte η_1 gehören nach (6) zwei verschiedene α -Werte, nämlich

$$\alpha_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1 - \eta_1}. \quad (11)$$

Diese beiden α -Werte bestimmen das Größenverhältnis a für zwei verschiedene Typen von Stufen, die den gleichen η -Wert ergeben. Aus der Beziehung

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{A_k}{A_1} = a = \frac{1 + \sqrt{1 - \eta_1}}{1 - \sqrt{1 - \eta_1}} \quad (12)$$

kann η_1 bestimmt werden, aus (11) die α -Werte, woraufhin dann die Konzentration der Übergangsstelle c_1 durch eine der Bedingungen

$$\alpha_2 A_k = A_1(c_1) \text{ bzw. } \alpha_1 A_1 = A_1(c_1) \quad (13)$$

gefunden werden kann.

Die Größen A_k und A_1 bzw. a werden im allgemeinen nicht vorgegeben sein, sondern es wird für die Projektierung einer Anlage gerade nach den günstigsten Werten dieser Größen gefragt sein. Sie lassen sich mit guter Annäherung bestimmen, wenn ein Mindestwert von $\bar{\eta}$ festgelegt wird. Aus dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen η und α in einer Abteilung ist zu erkennen, daß die Ungleichheit

$$\bar{\eta} > \frac{1 + \eta_1}{2} \quad (14)$$

gilt, wo η_1 der minimale Wert von η an den Grenzen der Abteilung sei. Bestimmt man also η_1 aus (14), indem man rechte und linke Seite gleich setzt, so erhält man einen Aufbau, dessen Ausnutzungsgrad $\bar{\eta}$ mindestens den geforderten Wert erreicht. Aus (11) bestimmt man dann die α -Werte, aus (12) das Größenverhältnis a . Die absolute Größe für A_1 der ersten Stufe findet man dann nach der Beziehung

$$\alpha_1 A_1 = A_1(c_0). \quad (15)$$

Bei der Bestimmung von $A_1(c_0)$ nach (3) ist die geforderte Entnahme τ bereits um den Faktor $1/\bar{\eta}$ vergrößert einzusetzen, damit die so berechnete reale Kaskade die unverminderte geplante Trennleistung besitzt.

Der über die gesamte Kaskade gemittelte Wert von $\bar{\eta}$ ist in erster Linie von den ersten Abteilungen der Kaskade mit den großen A -Werten bestimmt, so daß die Durchführung der Abstufung im Gebiet nahe der Endkonzentration für die vorliegende Betrachtung von geringer Bedeutung ist. Der Übergang zu nächstkleineren Typen kann dann abgebrochen werden, wenn die Einhaltung der geforderten Größe von $\bar{\eta}$ gesichert ist. Dies wird dann der Fall sein, wenn der auf die letzte Abteilung der Kaskade entfallende totale Fluß ein genügend kleiner Bruchteil des gesamten Flusses ist, dessen Größe jeweils von dem vorgegebenen $\bar{\eta}$ -Wert abhängt.

Die exakte Mitteilung von η für die auf diese Weise optimal abgestufte reale Kaskade kann schließlich nur mit Hilfe von (7) durchgeführt werden, wobei die Zahl der Stufen in den einzelnen Abteilungen mit bekannten Rand-

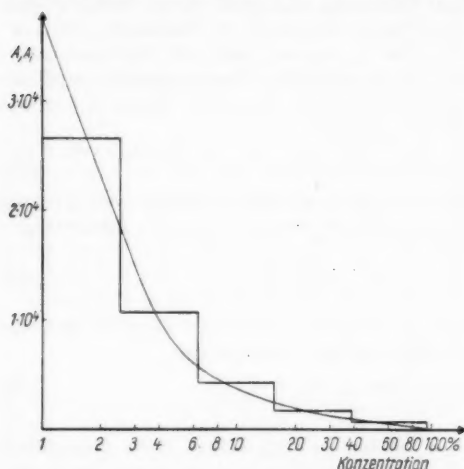


Abb. 1. Optimale Abstufung des Anreicherungsteiles einer idealen Kaskade für $\bar{\eta} = 0,91$. Entnahmestrom $\tau = 1$; Anfangskonzentration $c_0 = 0,01$; Endkonzentration $k = 0,9$. Elementarer Anreicherungskoeffizient $\varepsilon = 0,5 \cdot 10^{-2}$. Größenverhältnis der aufeinanderfolgenden Stufen $a = 2,5$

der Trennstufen selbst verursacht werden. Hierbei sei an solche Vorgänge gedacht, bei denen ein Teil der im Trennelement vorhandenen Isotopenmischung aus dem Isotopentransport verschwindet und entweder an einer anderen Stelle wieder in die Kaskade zurückgeführt wird oder völlig verlorengeht. Im folgenden sei angenommen, daß in jedem Element der Kaskade die Menge ωA des Isotopengemisches, wo $\omega \ll 1$ sei, pro Sekunde verlorengeht und nicht wieder an anderer Stelle in die Kaskade zurückgeführt werde. Von dem gesuchten Isotop geht dann in jeder Stufe die Menge $\omega A c$ verloren. Auch bei Vorhandensein solcher Verluste läßt sich eine Funktion für den Durchsatz $A_i^*(c)$ bzw. $A_i^*(n)$ finden, für welche der totale Fluß ein Minimum wird. An Stelle von (2) gilt

$$\frac{dc}{dn} = 2\varepsilon c(1-c) - \frac{2(\tau_1^* - \tau^*)}{A}, \quad (16)$$

wobei τ_1^* und τ^* den Transport des gesuchten Isotops bzw. den Gesamttransport bedeuten. Diese Transporte sind entsprechend den Verlusten pro Stufe veränderlich, und zwar gilt:

$$\frac{d\tau_1^*}{dn} = -\omega A c \quad \text{und} \quad \frac{d\tau^*}{dn} = -\omega A. \quad (17)$$

konzentrationen durch Integration von (2) ermittelt wird. Der so bestimmte $\bar{\eta}$ -Wert ist für die gewählten Stufengrößen auf jeden Fall der maximale. Ein Beispiel für die Durchführung der Approximation der Anreicherungsseite einer idealen Kaskade zeigt Abb. 1.

3. Die ideale Kaskade mit Verlusten

Außer den bisher in η berücksichtigten Mischungsverlusten, die durch nichtideale Dimensionierung der Trennstufen bedingt sind, gibt es in Kaskaden häufig noch andere Verlustquellen, welche durch physikalische und chemische Vorgänge im Inneren

H. I.
Am En
Nach
A_i^{*}(c,
Hierbe
Für c
De
Eleme
größen
derer
Kaska
Dies
ständ.
leistu
anger
die i
ment
den e
werde
Verlu
gerin
schwa
Prod
Rolle
E
wese
zwise
Verl
ohne
ihres
der
Stuf
Kask
jede
zu e
von
Kas
rung
kade
port
die
ja w

Am Ende der Kaskade ($n = N$) gilt

$$\tau_1^*(N) = \tau k; \quad \tau^*(N) = \tau. \quad (18)$$

Nach Feynman⁵⁾ ergibt sich für die Funktion $A_t^*(c, n)$:

$$A_t^*(c, n) = \frac{4 \tau k}{\varepsilon(1 + 2 \delta) c} \exp \left\{ \frac{\varepsilon}{2} (n - N) \right\} \operatorname{Ei} \left\{ \frac{\varepsilon}{2} (N - n) (1 + 2 \delta) \right\}. \quad (19)$$

Hierbei bedeutet

$$1 + 2 \delta = \sqrt{1 + 8 \frac{\omega}{\varepsilon^2}}. \quad (20)$$

Für $c(n)$ gilt auch hier die Gl. (1).

Der Vergleich zwischen den Kurven A_t^* und A_t — Abb. 2 — zeigt, daß die Elemente am Anfang der Kaskade mit zunehmenden Verlusten merklich vergrößert werden müssen, während sie sich am Ende nur wenig von der Größe

derer in der verlustfreien Kaskade unterscheiden. Dies wird dadurch verständlich, daß die Trennleistung zur Erzeugung der angereicherten Mischung, die in den letzten Elementen verlorenggeht, von den ersten Stufen geliefert werden muß, in denen die Verluste selbst wegen des geringen Wertes des schwach angereicherten Produktes keine merkliche Rolle spielen.

Hieraus ergibt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen einer Kaskade mit Verlusten und einer solchen ohne Verluste bezüglich ihres Verhaltens gegenüber der Vergrößerung einzelner Stufen. Während bei einer Kaskade ohne Verluste

jede Vergrößerung einer oder mehrerer Stufen an einer beliebigen Stelle stets zu einer Vergrößerung der effektiven Trennleistung führt, die durch Erhöhung von τ oder k an der Entnahmeseite ausgenutzt werden kann, kann bei einer Kaskade mit Verlusten der entgegengesetzte Effekt eintreten. Bei Vergrößerung einer Gruppe von Trennstufen kann die effektive Trennleistung der Kaskade abnehmen, und zwar dann, wenn die Zunahme der zur Deckung der proportional zu A wachsenden Verluste notwendigen Trennleistung größer ist als die Zunahme der nutzbaren Trennleistung L des vergrößerten Elementes, die ja wegen (7) schwächer als proportional zu A anwächst. Würde man also eine

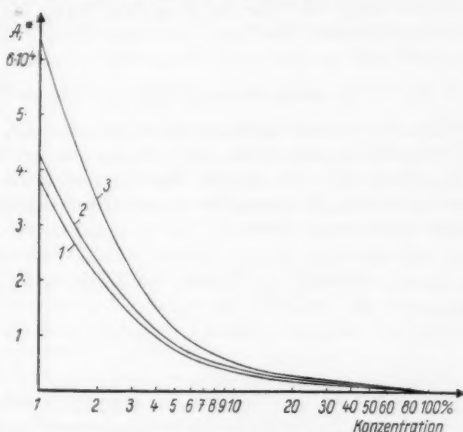


Abb. 2. Stromstärke $A_t^*(c)$ für den Anreicherungsteil einer idealen Kaskade mit verschiedenen Verlusten. Entnahmestrom $\tau = 1$; Anfangskonzentration $c_0 = 0,01$; Endkonzentration $k = 0,9$. Elementarer Anreicherungskoeffizient $\varepsilon = 0,5 \cdot 10^{-2}$. (1) $\omega = 0$; (2) $\omega = 2,5 \cdot 10^{-7}$; (3) $\omega = 1,25 \cdot 10^{-6}$

⁵⁾ K. Cohen, l. c. S. 67.

ideale Kaskade mit Verlusten in der vorher besprochenen Weise durch eine treppenförmige Kaskade approximieren, so könnte es geschehen, daß die Trennleistung wesentlich absinkt, ja daß sogar die Endkonzentration k der idealen Kaskade überhaupt nicht mehr erreicht werden kann, und zwar dann, wenn die Verluste in den Stufen hoher Konzentration, deren Vergrößerung in verlustfreiem Fall die Gesamtleistung kaum beeinflußt, hier von entscheidender Bedeutung sind. Im folgenden wird eine Bedingung gefunden, die zu entscheiden gestattet, wann die oben besprochene Methode der Approximation noch mit ausreichender Genauigkeit angewendet werden kann und wann die Kaskade mit Verlusten nach einer anderen Methode berechnet werden muß.

4. Kriterium zur Unterscheidung verlustarmer und verlustreicher Kaskaden

Zur Untersuchung der Bedeutung der Verluste für den Kaskadenprozeß kann mit Vorteil die Wertfunktion $\Phi(c, c_0)$ benutzt werden. Aus der Kaskadentheorie folgt, daß zur Anreicherung einer Menge ωA von einer Ausgangskonzentration c_0 auf eine Konzentration c eine Trennleistung $\omega A \Phi(c, c_0)$ aufgebracht werden muß, bzw. daß der totale Fluß der Kaskade für die zusätzliche Erzeugung dieser Menge um $\Delta A_n = \frac{2 \omega A}{\varepsilon^2} \Phi(c, c_0)$ vergrößert werden muß, sofern keine Mischungsverluste auftreten. Die nutzbare Leistung L einer Trennstufe ist also durch die Verluste um den Betrag $\omega A \Phi(c, c_0)$ vermindert. Da η nach wie vor nur die Mischungsverluste berücksichtigen soll, gilt auch weiter die Gl. (5), wenn für α jetzt A_t^*/A gesetzt wird. Die nutzbare Leistung einer Stufe wird also:

$$L = \frac{A \varepsilon^2}{2} \alpha (2 - \alpha) - \omega A \Phi(c, c_0) = \frac{A_t \varepsilon^2}{2} \left[2 - \alpha - \frac{2 \omega \Phi}{\varepsilon^2 \alpha} \right] \quad (21)$$

oder

$$L = L_t \left[2 - \alpha - \frac{\kappa^2}{\alpha} \right],$$

wenn L_t für die (verlustfreie) Trennleistung der idealen Stufe und eine für den Einfluß der Verluste maßgebende Kennziffer κ^2 gemäß

$$\kappa^2 = \frac{2 \omega \Phi}{\varepsilon^2} \quad (22)$$

eingeführt wird. Aus (21) ist zu entnehmen, daß für $\kappa^2 = 1$ die nutzbare Leistung stets negativ ist. Alle Stufen für die $\kappa^2 > 1$ stellen also für die Kaskade eine Belastung, gleichsam eine zusätzliche Entnahme dar, für die die Trennleistung von der Gesamtheit der Stufen, für die $\kappa^2 < 1$ ist, aufzubringen ist. Die Ausschaltung dieser Stufen würde tatsächlich die gesamte Trennleistung der Kaskade vergrößern; der Gewinn würde sich jedoch nur in Erhöhung der Entnahmestromstärke bei erniedrigter Endkonzentration äußern, also praktisch nicht auswertbar sein. Die Stufen mit $\kappa^2 > 1$ tragen also zur Erhöhung des Wertes des Endproduktes bei, benötigen dafür aber einen höheren Aufwand an Trennleistung als sie selbst abzugeben in der Lage sind.

Hiernach erscheint es zweckmäßig, Kaskaden mit Verlusten in 2 Gruppen einzuteilen: Solche, bei denen durchweg $\kappa^2 < 1$ ist und solche, bei denen κ^2 in einem bestimmten Konzentrationsbereich den Wert 1 überschreitet. Die erste Gruppe könnte man als „verlustarme“ Kaskaden, die zweite als „verlustreiche“

bezeichnen. Da die Wertfunktion für $c = c_0$ den Wert 0 annimmt und damit für die ersten Stufen jeder Kaskade $\kappa^2 < 1$ ist, existiert auch bei jeder verlustreichen Kaskade eine Abteilung, welche sich gegenüber der Vergrößerung der Stufen qualitativ wie eine verlustfreie Kaskade verhält.

Die Auswertung von (20) zeigt, daß die Zunahme des totalen Flusses bei „verlustarmen“ Kaskaden gegenüber dem verlustfreien Fall so gering ist, daß sie in erster Näherung wie verlustfreie Kaskaden behandelt werden können; d. h. die Approximation der idealen Kaskade nach (20) durch eine treppenförmige kann nach dem eingangs erwähnten Verfahren durchgeführt werden.

Bei „verlustreichen“ Kaskaden teilt der Ort $\kappa^2 = 1$ die Kaskade in zwei charakteristisch voneinander unterschiedene Gebiete: Bei Konzentrationen unterhalb der dieses Ortes führt jede Vergrößerung einer Trennstufe zu einer Vergrößerung der nutzbaren Trennleistung, bei Konzentrationen oberhalb dieser zu einer Verminderung. Hier kann für den Aufbau einer abgestuften Kaskade die Lösung der idealen Kaskade nicht als Grundlage genommen werden.

5. Konstruktion der verlustreichen Kaskade

Da ein großer Anteil der Verluste an Trennleistung im Konzentrationsgebiet oberhalb der Stelle, an der $\kappa^2 = 1$ ist, liegt, ist es hier im Gegensatz zum Fall der verlustarmen Kaskaden besonders wichtig, die Abstufung auch im Gebiet höherer Konzentrationen möglichst weitgehend an den Verlauf von $A^*(c)$ anzupassen. Die Güte der Anpassung ist jedoch in diesem Fall nicht durch den Wert von $\bar{\eta}$ charakterisiert, da hierdurch nur eine Aussage über die Mischungsverluste gegeben ist, die in diesem Abschnitt der Kaskade durchaus unbedeutend gegenüber den materiellen Verlusten sein können. Sie kann nur aus dem Vergleich des totalen Flusses der realen Kaskade mit dem der idealen beurteilt werden.

Die Größe A_k für die kleinsten Stufen wird im allgemeinen durch technische Gesichtspunkte vorgegeben sein; ausgehend von dieser Größe und dem Abstufungsverhältnis a , welches nach den eingangs durchgeführten Betrachtungen über $\bar{\eta}$ gewählt werden kann, läßt sich eine Kaskade mit minimalem Einfluß der Verluste wie folgt projektieren.

Die Berechnung beginnt mit der Bestimmung der Stufenzahl für den letzten Abschnitt, der durch die Konzentrationen c_1 und k begrenzt wird. An der Übergangsstelle gilt wieder die Bedingung (10), da wegen der Proportionalität der Verluste zu A für das Extremum der Verluste die gleiche Überlegung gilt wie für das des totalen Flusses. Jedoch läßt sich die Konzentration der Übergangsstelle nicht aus der (13) entsprechenden Beziehung für die Kaskade mit Verlusten bestimmen, da die Transportwerte τ_1^* und τ^*c für ideale und reale Kaskaden verschieden sind und somit für die aus (20) berechnete Größe $A^*(c)$ an der realen Kaskade die Beziehung $\frac{dc}{dn} = \varepsilon c(1-c)$ ihre Gültigkeit verliert. Der Wert der Übergangskonzentration kann daher nur durch ein Verfahren der schrittweisen Näherung bestimmt werden, welches sich wie folgt gestaltet:

Die exakte Lösung von (16), welche numerisch durchzuführen wäre, kann man mit ausreichender Genauigkeit durch eine Näherungslösung ersetzen,

indem man die Kaskade in eine Anzahl von Konzentrationsbereiche unterteilt, innerhalb derer die Werte τ_1^* und τ^* durch konstante Werte ersetzt werden, die aus dem bekannten Konzentrationsverlauf der bereits berechneten folgenden Abschnitte bestimmt werden. Bei passender Wahl der Konzentrationsintervalle kann der Fehler an $\frac{dc}{dn}$ und damit an der Stufenzahl genügend klein gehalten werden. Physikalisch bedeutet dieses Vorgehen, daß vorausgesetzt wird, daß die Stufen eines Abschnittes nur durch die Entnahme und die Verluste in den folgenden Abschnitten belastet werden, nicht aber durch ihre eigenen Verluste, was eine gute Annäherung an die Wirklichkeit darstellt. Dementsprechend wird für den letzten Abschnitt mit der kleinsten Stufengröße A_k die Gl. (2) angesetzt und im Bereich c_1 bis k integriert. Aus der gefundenen Stufenzahl Δn und dem Konzentrationsverlauf berechnen sich die τ_1^* und τ^* -Werte für den folgenden Abschnitt von c_2 bis c_1 gemäß:

$$\tau_1^* = \omega A_k \int_{n_1}^N c \, dn + \tau k \quad \tau^* = \omega A \Delta n + \tau. \quad (23)$$

Für die Bestimmung der Konzentration der Übergangsstelle in erster Näherung setzt man zunächst $\frac{dc}{dn}$ nach (16) mit den Näherungswerten von τ_1^* und τ^* in (10) ein. Mit dem so gefundenen Konzentrationswert der Übergangsstelle findet man den Konzentrationsverlauf bis zu dieser durch Integration der Näherungsgleichung für (16) und kann danach den Zuwachs von τ_1^* und τ^* bis an diese Stelle ermitteln. Mit den verbesserten Werten von τ_1^* und τ^* erhält man genauere Werte von $\frac{dc}{dn}$, die in (10) eingesetzt einen verbesserten Wert für die Konzentration der Übergangsstelle ergeben. In der Praxis erweist sich der erste Schritt meist als ausreichend genau. Nachdem auf diese Weise der Konzentrationswert erreicht bzw. überschritten worden ist, an dem $\alpha^2 = 1$ wird, ist es nicht nötig, nach dem gleichen Verfahren der Berechnung fortzufahren, da die Eigenverluste in dem übrig gebliebenen Abschnitt gegenüber den bereits in Rechnung gesetzten Verlusten vernachlässigt werden können. Man kann also für diesen Abschnitt das Profil einer äquivalenten idealen Kaskade ohne Verluste ansetzen, welches dann nach der eingangs beschriebenen Methode durch ein Treppenprofil angenähert wird. Für diese ideale Kaskade gilt:

$$A_1^*(c) = \frac{2[\tau_1^*(c_n) - \tau^*(c_n) \cdot c]}{\varepsilon c(1-c)}, \quad (24)$$

wobei c_n die Konzentration der höchsten Übergangsstelle, bis zu der die Verluste berücksichtigt wurden, darstellt. Bei dieser Rechnung, bei der von der Größe A_k der kleinsten Stufe und einem bestimmten α -Wert ausgegangen wurde, ist nicht vorher zu bestimmen, auf welchen α -Wert für die größte Stufe die Rechnung führt. Es kann also eintreten, daß dieser α -Wert sehr nahe an 1 liegt oder sogar darunter. In einem solchen Falle wäre die Ausnutzung der Kaskade insofern schlecht, als mit der gleichen Größe von A_1 eine Kaskade mit größerer Entnahme τ konstruiert werden könnte. Man wird also in diesem Falle entweder durch Veränderung des Abstufungsverhältnisses α die Größe von A_1 an die geforderte Trennleistung anpassen oder durch nochmaliges Durchrechnen einer Kaskade mit vergrößerter Entnahme und den gleichen

Stufentypen, jedoch anderen Stufenzahlen in den einzelnen Abteilungen, eine neue Kaskade entwerfen, bei der zwar die absoluten Verluste ebenso wie die Entnahme größer sein werden, das Verhältnis zur Nutzleistung jedoch nur wenig anders sein wird. Außerdem ist nicht vorherzusehen, wie groß der totale Fluß der berechneten Kaskade im Verhältnis zum Fluß der äquivalenten idealen Kaskade wird. Sollte nach Ausführung der Berechnung das Ergebnis einen aus technischen Gründen zu ungünstigen Wert haben, so muß eine neue Anordnung mit einer kleineren Ausgangsgröße A_k durchgerechnet werden.

6. Schlußbemerkung

Definiert man durch die Bedingung $\kappa^2 = 1$ für die Endkonzentration k einer Kaskade eine Kenngröße ω_k für die Verluste gemäß

$$\omega_k = \frac{\varepsilon^2}{2\Phi(k, c_0)}, \quad (25)$$

so kann diese Größe als ein Maß für die Verluste gelten, welche ohne wesentlichen Einfluß auf die Trennleistung einer Kaskade sind. Ideale Kaskaden mit $\omega < \omega_k$ können bei der Approximation durch eine treppenförmig abgestufte Kaskade so behandelt werden wie verlustfreie Kaskaden, solche mit $\omega > \omega_k$ erfordern bei ihrer Berechnung die Berücksichtigung der Verluste. Die Größe ω_k kann als eine natürliche zulässige Verlustnorm für vielstufige Kaskaden bezeichnet werden, die bei dem Aufbau einer Trennanlage nach Möglichkeit nicht überschritten werden sollte.

Dresden, Zentralinstitut für Kernphysik.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1957.

Das quantenmechanische Vielteilchenproblem bei Atomkernen und Elektronengasen

Von Wilhelm Macke

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Von Brueckner¹⁾ wurde eine Theorie schwerer Atomkerne vorgelegt, die in wesentlichem Umfang die gegenseitige Korrelation der Teilchen mit berücksichtigt. Diese Theorie ist von Bethe²⁾ auf Kerne endlicher Größe verallgemeinert worden, enthält jedoch noch Beiträge zur Gesamtenergie, die um Faktoren A kleiner sind. Eine systematische Untersuchung der Theorie vom Standpunkt der Störungsrechnung in allen Ordnungen wird in dieser Arbeit durchgeführt und liefert gewisse Vereinfachungen. Zunächst vereinfachen sich gewisse Elemente der Streumatrix g_{ij} . Weiter wird die in den Operatoren des mittleren Teilchenpotentials noch vorhandene Freiheit durch geeignete Verfügung benutzt, um die oben erwähnten $1/A$ -Terme der Energie zum Verschwinden zu bringen. Dies wird durch eine Korrektur der Energienenner bewirkt. Gleichzeitig werden damit die Voraussetzungen für eine eindeutige Behandlung der Wechselwirkung in höherer Ordnung geschaffen. Diese höheren Ordnungen enthalten dann nur noch die Beiträge der Vielfachstreuung allein.

1. Einleitung

Bekanntlich ist bereits das Problem der klassischen Physik, die Bewegung von A Teilchen unter vollständiger Berücksichtigung ihrer Wechselwirkungen zu beschreiben, nur näherungsweise lösbar. Für das entsprechende quantentheoretische Problem gilt das gleiche. Andererseits stellen die meisten Erscheinungen in der Natur Mehrkörperprobleme dar, so daß das Aufsuchen von Näherungslösungen seit der Entdeckung der Quantentheorie mit großem Interesse betrieben wird. Erscheinungen, bei denen die Wechselwirkung sehr vieler Teilchen, die der Fermischen Statistik genügen, eine Rolle spielt, sind: Die Versammlung der im Metall freibeweglichen Elektronen, die Elektronen der Atomhülle und auch die Nukleonen im Kern.

Eine erste Beschreibung solcher Teilchen, die das Pauli-Prinzip pauschal berücksichtigt, wurde von Thomas und Fermi³⁾ gegeben. Sie enthält neben der mittleren Wechselwirkung vornehmlich die kinetische Energie der in verschiedenen Zuständen befindlichen und in der „Fermi-Kugel“ zusammen-

¹⁾ K. A. Brueckner u. C. A. Levinson, *Physic. Rev.* **97**, 1344 (1955).

²⁾ H. A. Bethe, *Physic. Rev.* **103**, 1353 (1956).

³⁾ E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).

gefaßten Teilchen. Sie wurde von Weizsäcker wie auch von Gombás⁴⁾ verfeinert und vom Verfasser⁵⁾ auf ein Variationsproblem zurückgeführt. Eine genauere Behandlung der Wechselwirkung, die besonders bei niedriger Teilchenzahl von Bedeutung ist, liefert die von Hartree⁶⁾ entwickelte Methode des self consistent field. Von Fock⁷⁾ wurde diese Methode in einer Form verallgemeinert, die die Antisymmetrie der Wellenfunktion des Gesamtsystems berücksichtigt, und von Slater⁸⁾ wurde schließlich eine maximale Auswertung durch richtige Behandlung der auftretenden Entartungen gegeben. Bei allen diesen Theorien jedoch sind gegenseitige Korrelationen der Teilchen vernachlässigt. Sieht man vom Einfluß der Antisymmetrie der Wellenfunktionen ab, so ist hier stets angenommen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zweier Teilchen sich durch

$$W(1, 2) = W(1) W(2) \quad (1.1)$$

als ein Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten darstellt.

Die als Korrelation bezeichneten Abweichungen von der Voraussetzung (1.1) wurden für das Problem des Elektronengases erstmalig von Wigner⁹⁾ berechnet. Das angewandte Näherungsverfahren ist vergleichbar mit der sogenannten „adiabatischen Näherung“. Heisenberg¹⁰⁾ ermittelte durch Störungsrechnung zweiter Ordnung die Korrelationen, die sich jedoch infolge der großen Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung als divergent herausstellten. Eine Behandlung, die über den Rahmen einer üblichen Störungsrechnung hinausgeht, fand die Korrelation in einer vom Verfasser¹¹⁾ entwickelten Methode, bestehend in einer Aufsummation von Störungstermen bis zu unendlich hoher Ordnung. Die gefundene Korrelationsenergie ergab sich für den Fall des Elektronengases als endlich und in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Von Bohm und Pines¹²⁾ wurden, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, ähnliche Resultate erzielt. Diese Autoren unterteilten den Einfluß der Coulomb-Kraft in einen kurzreichweitigen Anteil, den sie mit üblicher Störungsrechnung behandelten, und einen langreichweitigen Anteil, von dem sie zeigen konnten, daß er kollektive Schwingungen der Elektronen verursacht.

Im Atomkern wurde die Korrelationswirkung erstmalig von Euler¹³⁾ untersucht, ergab jedoch bei den damaligen Annahmen über die Kernkräfte keine wesentlichen Beiträge über die Näherung des Hartree-Fockschen Verfahrens hinaus. In jüngster Zeit wurde die Frage der Korrelation im Atomkern wieder besonders aktuell, als sich herausstellte, daß die Zweinukleonenwechselwirkung offensichtlich durch Kräfte beschrieben werden muß, deren

⁴⁾ C. F. v. Weizsäcker, Z. Physik **96**, 431 (1935); P. Gombás, Act. Phys. Hung. III, **105**, 127 (1953); V. **483**, 503 (1956); Ann. Physik (6) **18**, 1 (1956).

⁵⁾ W. Macke, Physic. Rev. **100**, 992 (1955); Ann. Physik (6) **17**, 1 (1955).

⁶⁾ D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc. **24**, 89 (1928).

⁷⁾ V. Fock, Z. Physik **61**, 126; **62**, 795 (1930).

⁸⁾ J. C. Slater, Physic. Rev. **35**, 210 (1930).

⁹⁾ E. P. Wigner, Physic. Rev. **46**, 1002 (1934).

¹⁰⁾ W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **2a**, 185 (1947).

¹¹⁾ W. Macke, Z. Naturforschg. **5a**, 192 (1950).

¹²⁾ D. Bohm u. D. Pines, Physic. Rev. **82**, 625 (1951); **85**, 338 (1952); **92**, 609 (1953); **92**, 626 (1953).

¹³⁾ H. Euler, Z. Physik **105**, 553 (1937).

Ortsabhängigkeit einen abstoßenden Kern vom Radius $r_0 = 0,6 \cdot 10^{-12}$ cm enthält, daß ihr Potential im Innern dieses „hard core“ also positiv unendlich ist. Für ein solches Potential bricht das Hartree-Focksche Näherungsverfahren zusammen, da es den Einfluß dieser Wechselwirkung auf das einzelne Nukleon nur im Mittel berücksichtigt und die Wellenfunktion wegen der Voraussetzung (1.1) auch im Bereich des hard core endliche Werte aufweist und deswegen zu einer positiv unendlich großen potentiellen Energie führt. Von Brueckner und Mitarbeitern¹³⁾ wurde eine Verallgemeinerung des Hartree-Fockschen Verfahrens gefunden, bei der im wesentlichen die Wechselwirkungskraft zwischen je zwei Nukleonen durch die entsprechende Streumatrix zwischen ihnen ersetzt wird. Dieses Verfahren führt zu einer Aufsummation aller Wechselwirkungsterme zwischen den beiden Teilchen bis zu unendlich hoher Ordnung im Sinne Bornscher Näherung, wie noch weiter unten genauer gezeigt wird. Das Verfahren wurde zunächst für unendlich ausgebreitete „Kernmaterie“ entwickelt und von Bethe²⁾ auf Atomkerne endlicher Größe erweitert. Dieses Verfahren wird hier vom Standpunkt der Störungstheorie in allen Ordnungen entwickelt, untersucht und mit den älteren Näherungsverfahren verglichen. Ein zweckmäßiger Ansatz für die nullte Näherung vereinfacht die Gleichung insbesondere hinsichtlich der Energienenner erheblich. Weiter verändert eine Vereinfachung der in der Theorie enthaltenen Potentialoperatoren ebenfalls die Energienenner und beseitigt gleichzeitig die $1/A$ -Terme der bei Brueckner wie auch bei Bethe angegebenen Bindungsenergien.

In Kapitel 2 wird die Bewegung unabhängiger Teilchen in einem verallgemeinerten, nämlich nichtlokalen Potential untersucht. Der dabei benutzte Potentialoperator kann, wie in Kapitel 3 gezeigt wird, erheblich vereinfacht werden. Die Zurückführung dieses Potentialoperators auf eine Zweiteilchenwechselwirkung liefert in Kapitel 4 die Näherungsverfahren von Hartree und Fock in verallgemeinerter Form. In Kapitel 5 werden diese Näherungsmethoden als nullte Näherung eines allgemeineren Verfahrens angesetzt, welches das Problem exakt behandelt, aber natürlich dementsprechend nicht ohne weiteres auswertbar ist. Die Vernachlässigung gewisser Terme, die als Vielfachstreuung identifiziert werden können, führt auf das von Brueckner und Bethe behandelte Näherungsverfahren. Die Berechnung der Matrixelemente in Kapitel 6 liefert die genauen Rechenvorschriften der Brueckner-Betheschen Näherung einschließlich der sich über diese Näherung hinaus ergebenden Vereinfachung, insbesondere hinsichtlich der Energienenner. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7 zusammengestellt.

2. Teilchenbewegung im mittleren Potential

Die Bewegung unabhängiger Teilchen im Potential w wird durch die Gleichung

$$(t + w) \varphi_n = e_n \varphi_n \quad t = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (2.1)$$

beschrieben mit t als dem Operator der kinetischen Energie, e_n als der Energie im Zustand n und φ_n als Wellenfunktion des Teilchens. Diese Gleichung gilt auch im allgemeineren Falle, wo w einen Integraloperator vom Typ

$$w \varphi_n = \int d\mathbf{r}' (v | w | \mathbf{r}') \varphi_n(\mathbf{r}') \quad (2.2)$$

darstellt. Ist dieser Operator hermitisch, was in der Form

$$(\tau' | w | \tau) = (\tau | w | \tau')^* \quad (2.3)$$

vorausgesetzt wird, so bilden die Eigenfunktionen von (2.1) ein vollständiges orthonormiertes System

$$(\varphi_m, \varphi_n) = \delta_{mn}. \quad (2.4)$$

Bei bekanntem Orthogonalsystem der φ_n lassen sich die Matrixelemente des Potentials

$$(n | w | n') = \iint d\tau d\tau' \varphi_n^*(\tau) (\tau | w | \tau') \varphi_{n'}(\tau') \quad (2.5)$$

berechnen, aus denen (2.3) unmittelbar durch

$$(\tau | w | \tau') = \sum_{n, n'} \varphi_n(\tau) (n | w | n') \varphi_{n'}^*(\tau') \quad (2.6)$$

hervorgeht. Unter Verwendung von (2.4) bis (2.6) läßt sich überdies zeigen, daß

$$w \varphi_n = \sum_{n'} \varphi_{n'} (n' | w | n) \quad (2.7)$$

gilt.

Nummehr wird ein System von A Teilchen, bezeichnet mit $i = 1 \dots A$, betrachtet, die in paarweiser Wechselwirkung zueinander stehen. Bei einer näherungsweise Behandlung des Problems wird man die paarweise Wechselwirkung wie in (2.2) durch einen mittleren Potentialoperator w ersetzen, der auf jedes einzelne Teilchen wirkt. Bei der Bildung der Gesamtenergie des Systems als Summe über die einzelnen Energien e_n aber würde man die Wechselwirkungspaare doppelt gezählt haben. In Wirklichkeit ist die Gesamtenergie nur

$$E_0^0 = \sum_i (n_i^0 | t_i | n_i^0) + \frac{1}{2} \sum_i (n_i^0 | w_i | n_i^0) = \sum_i e(n_i^0) - W_0, \quad (2.8)$$

weil in der Summe über die e_n jedes Wechselwirkungspaar doppelt enthalten wäre. Betrachtet wird in (2.8) ein Zustand N , symbolisch mit $N = 0$ bezeichnet, der dadurch charakterisiert ist, daß sich die Teilchen in ganz bestimmten, voneinander verschiedenen Zuständen $n_i^0 = n_1^0 \dots n_A^0$ befinden. Setzt man für die in (2.8) eingeführte Größe W_0

$$W_0 = \frac{1}{2} \sum_i (n_i^0 | w_i | n_i^0), \quad (2.9)$$

so hat man den nur halb so großen Einfluß der paarweisen Wechselwirkung korrigiert. $e(n_i^0)$ ist gemäß (2.1) die Teilchenenergie des i -ten Teilchens im Zustand n_i^0 .

Der zu diesem Näherungsverfahren gehörige Hamilton-Operator ist

$$H^0 = T + W \quad T = \sum_i t_i \quad W = \sum_i w_i - W_0 \quad (2.10)$$

mit T und W als den kinetischen und potentiellen Anteilen. w_i ist das auf das i -te Teilchen wirkende mittlere Potential im Sinne von (2.2), während W_0 durch (2.9) gegeben ist. Der obere Index 0 in H weist darauf hin, daß die Lösungen dieses Operators später, nämlich in Kapitel 5, als nullte Näherung eines allgemeineren Störungsverfahrens angesehen werden. Die Null im un-

teren Index von W wie auch E bezieht sich auf den Zustand $N = 0$ des Systems. Die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators H^0 werden in der Form

$$\Phi_N = \frac{1}{\sqrt{A!}} |\varphi_{n_k}(l)| \quad (2.11)$$

als Determinanten aus den Teilchenfunktionen angesetzt. Für die weitere Behandlung ist es zweckmäßig, dafür zu sorgen, daß diese Funktionen ein Orthogonalsystem im Sinne von

$$(\Phi_{N'}, \Phi_{N''}) = \delta_{N' N''} \quad (2.12)$$

bilden, was aber voraussetzt, daß sie alle Eigenfunktionen des gleichen Hamilton-Operators sind. W_0 wird unabhängig vom Zustand N gewählt.

Durch dieses Verfahren wird ein Zustand — hier der mit $N = 0$ bezeichnete — besonders ausgezeichnet, nämlich insofern, als durch die spezielle Wahl von W_0 durch (2.9) dieser Zustand besonders gut berechnet wird, möglicherweise auf Kosten der Genauigkeit in der Berechnung der übrigen Zustände $N \neq 0$. Dieser, durch das Verfahren besonders ausgezeichnete Zustand $N = 0$, wird in der Praxis vielfach, wenngleich nicht notwendig, mit dem Grundzustand des Systems übereinstimmen. Er wird hier künftig als Nullzustand bezeichnet. Die Energieeigenwerte E_N^0 der Zustände (2.11) sind unter dieser Voraussetzung

$$\begin{aligned} E_N^0 &= \sum_i e(n_i) - W_0 \\ &= \sum_i (n_i | t_i | n_i) + \sum_i (n_i | w_i | n_i) - \frac{1}{2} \sum_i (n_i^0 | w_i | n_i^0). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Hier bezeichnen die n_i^0 die Teilchenzustände des Systemzustands Null, während die n_i zum Zustand N gehören und nicht notwendig mit den n_i^0 übereinstimmen. Im Falle $N = 0$ und dementsprechend $n_i = n_i^0$ geht (2.13) in (2.8) über. In der vorliegenden Form ist das Verfahren also von vornherein weitgehend darauf eingestellt, einen einzigen, ganz bestimmten Zustand ($N = 0$) des Systems zu berechnen, nämlich seine Eigenfunktion Φ_0 und Energie E_0^0 .

3. Vereinfachung des Potentialoperators

Bei der hier gewählten, sehr allgemeinen Form des Potentialoperators läßt sich zeigen, daß die Wahl von w in (2.2) in gewissen Grenzen willkürlich ist, was dazu benutzt werden kann, das ganze Verfahren wesentlich zu vereinfachen. Zu diesem Zweck werden zunächst die Teilchenzustände n in zwei Gruppen $n = 0$ und $n = 1$ unterschieden, je nachdem, ob sie zum Nullzustand des Systems gehören oder nicht. Die Matricelemente von w bestehen entsprechend aus vier Gruppen, nämlich

$$(n | w | n') = \begin{pmatrix} w_{00} & w_{01} \\ w_{10} & w_{11} \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Nummehr soll gezeigt werden, daß die Elemente w_{11} keinen Einfluß auf den Nullzustand haben und daher gestrichen werden können. Zum Beweise wird w zunächst durch einen Operator \tilde{w} ersetzt, der sich nur hinsichtlich der $11'$ -Elemente von w unterscheidet, aber sonst mit ihm übereinstimmt. Von diesem durch

$$w \rightarrow \tilde{w} \text{ mit } \tilde{w}_{11'} \neq w_{11'}, \text{ sonst gleich} \quad (3.2)$$

gegebenen Operator läßt sich zeigen, daß bei seiner Anwendung auf die Teilchenzustände φ_n für beide Gruppen

$$\tilde{w} \varphi_0 = w \varphi_0 \quad \tilde{w} \varphi_1 \neq w \varphi_1 \quad (3.3)$$

gilt. Zum Beweise braucht man lediglich (2.7) anzuschreiben und in der Summe die Gruppen $n = 0, 1$ zu unterscheiden. Die Eigenfunktionen des neuen Operators werden wiederum nach (2.1) berechnet. Wegen (3.3) aber ist die Wechselwirkung in den Zuständen φ_0 die gleiche wie vorher und es gilt

$$\tilde{\varphi}_0 = \varphi_0 \quad \tilde{\varphi}_1 = \sum_1 \varphi_1' c_1. \quad (3.4)$$

Die φ_0 bleiben also unverändert, während die φ_1 sich untereinander transformieren, was aus den Bedingungen der Vollständigkeit und Orthogonalität des Funktionensystems folgt, insbesondere aus der Tatsache, daß sowohl die φ_1 als auch die $\tilde{\varphi}_1$ zu den φ_0 orthogonal sein müssen. Damit aber ist bewiesen, daß der Nullzustand bei willkürlichen Potentialänderungen im Sinne von (3.2) unverändert bleibt.

Man kann diese Willkür dazu benutzen, nach einer erstmaligen Berechnung des Funktionensystems φ_n die Matricelemente (2.3) durch

$$\langle r | w | r' \rangle \rightarrow \langle r | \tilde{w} | r' \rangle = \sum [\varphi_0 w_{00'} \varphi_0^* + \varphi_0 w_{01'} \varphi_1^* + \varphi_1 w_{10'} \varphi_0^*] \quad (3.5)$$

zu ersetzen, also durch eine Wechselwirkung \tilde{w} , in der die Elemente $w_{11'}$ einfach gestrichen sind. Wiederholt man nunmehr das Verfahren, so erhält man wegen (3.3) die gleiche Funktion Φ_0 im Nullzustand. Weiter bleibt auf Grund von (2.8) $E_0^0 = \tilde{E}_0^0$. Verändert sind lediglich die Zustände $\tilde{\varphi}_1$. Bildet man daher die Matricelemente des veränderten Potentialoperators \tilde{w} von (3.5) unter Verwendung der neuen Funktionen $\tilde{\varphi}_n$, so gilt nach wie vor

$$\langle \tilde{1} | \tilde{w} | \tilde{1}' \rangle = 0, \quad (3.6)$$

weil beim Übergang von \tilde{w} auf w die Funktionen $\tilde{\varphi}_1$ gemäß (3.4) nur untereinander transformiert werden. Sofern also der ursprüngliche Operator nicht die Eigenschaft $w_{11'} = 0$ hatte, läßt sich ein solcher Operator auf Grund von (3.5) einfach konstruieren. Außerdem ist damit gezeigt, daß das gesamte Verfahren auf Potentialoperatoren mit der Eigenschaft $w_{11'} = 0$ beschränkt bleiben kann.

4. Zweiteilchenwechselwirkung

Im vorigen Kapitel war das auf das i -te Teilchen wirkende Potential w_i als gegeben vorausgesetzt. In Wirklichkeit dagegen ist im allgemeinen das zwischen zwei Teilchen herrschende Wechselwirkungspotential w_{ij} gegeben. Es besteht daher noch die Aufgabe, das mittlere Potential w_i so zu bestimmen, daß es der gegebenen Wechselwirkung w_{ij} möglichst weitgehend entspricht. Auch diese Betrachtung wird unter der sehr weitgehenden Voraussetzung einer nichtlokalen Wechselwirkung durchgeführt, gegeben durch ihre Matricelemente

$$w_{ij} = \langle r_i r_j | w_{ij} | r_i' r_j' \rangle. \quad (4.1)$$

Bei bekannten, durch (2.1) berechneten Teilchenzuständen φ_n sind die Matrixelemente der Zweiteilchenwechselwirkung hinsichtlich der Energiezustände durch

$$(n_i n_j | w_{ij} | n'_i n'_j) \\ \equiv \iiint d\tau_1 d\tau'_1 d\tau_2 d\tau'_2 \varphi_{n_i}^*(\tau_1) \varphi_{n_j}^*(\tau_2) (\tau_1 \tau_2 | w_{12} | \tau'_1 \tau'_2) \varphi_{n'_i}(\tau'_1) \varphi_{n'_j}(\tau'_2) \quad (4.2)$$

gegeben.

Das Hartreesche Näherungsverfahren besteht nun darin, daß man zunächst mit willkürlich vorgegebenen Potentialen w_i beginnt, dann die φ_n berechnet und die Matrixelemente (4.2) bildet. Anschließend verbessert man die ursprünglichen Potentiale w_i durch die Forderung, daß ihre Matrixelemente mit

$$(n_i | w_i | n'_i) = \sum_j (n_i n'_j | w_{ij} | n'_i n'_j) \quad (4.3)$$

übereinstimmen. Hier stellt w_i genau die mittlere Wechselwirkung über alle besetzten Zustände j dar. Dann wiederholt man das Verfahren mit verbesserten Potentialen w_i so lange, bis die Potentiale bei weiterer Wiederholung der Rechnung keine Änderung mehr erfahren. Das Fockesche Näherungsverfahren unterscheidet sich hiervon durch die Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung. An die Stelle von (4.3) tritt

$$(n_i | w_i | n'_i) = \sum_j \langle n_i n'_j | w_{ij} | n'_i n'_j \rangle, \quad (4.4)$$

definiert durch

$$\langle n_i n_j | w_{ij} | n'_i n'_j \rangle = (n_i n_j | w_{ij} | n'_i n'_j) - (n_i n_j | w_{ij} | n'_j n'_i). \quad (4.5)$$

Die Energie des Nullzustands wird unter dieser Voraussetzung

$$E_0^0 = \sum_i \langle n_i^0 | t_i | n_i^0 \rangle + \sum_{i < j} \langle n_i^0 n_j^0 | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle. \quad (4.6)$$

Die eines anderen, zum Nullzustand orthogonalen Zustands gemäß (2.12) wird

$$E_N^0 = \sum_i e(n_i) - \sum_{i < j} \langle n_i^0 n_j^0 | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle. \quad (4.7)$$

Lokale Wechselwirkungen sind in dieser Betrachtung eingeschlossen. In diesem Falle besitzt das Matrixelement (4.1) die Form $\delta(\tau_i - \tau'_i) \delta(\tau_j - \tau'_j) f(\tau_i, \tau_j)$.

Das von Brueckner und Bethe entwickelte Näherungsverfahren unterscheidet sich vom Hartree-Fockeschen Verfahren dadurch, daß man w_{ij} nicht mit der wahren Wechselwirkung identifiziert, sondern vielmehr mit einer effektiven Zweiteilchenwechselwirkung, die ihrerseits durch ein besonderes Verfahren aus der wahren Wechselwirkung berechnet und so bestimmt wird, daß der Energiezustand E_0^0 möglichst genau mit der wahren Energie des Systems übereinstimmt.

5. Das exakte Vielkörperproblem

Der exakte Hamilton-Operator sei

$$H = T + V \quad V = \sum_{i < j} v_{ij}. \quad (5.1)$$

Die zugehörigen Eigenzustände Ψ_N und Energien E_N folgen aus der Gleichung

$$H \Psi_N = E_N \Psi_N. \quad (5.2)$$

v_{ij} sei die mit w_{ij} nicht notwendig übereinstimmende wahre Wechselwirkung. Hat man an Stelle von H den genäherten Operator H^0 aus (2.10) verwendet, so hat man dabei die Größe

$$U \equiv H - H^0 = V - W \quad (5.3)$$

unberücksichtigt gelassen. Der wahre Eigenzustand

$$\begin{aligned} \Psi_N &= A \Phi_N = \sum_{N'} \Phi_{N'} A_{N'N} \\ E_N &= E_N^0 + \sum_{N'} U_{NN'} A_{N'N} \end{aligned} \quad (5.4)$$

und die zugehörige Energie unterscheiden sich vom genäherten Zustand Φ_N durch eine Matrix A , deren Bestimmungsgleichung sich aus (5.2) ergibt. Verzichtet man auf die Normierung von Ψ_N und setzt die Diagonalelemente von A gleich 1, so folgt die zweite Gleichung von (5.4) und

$$A = 1 + \varepsilon^{-1} U A, \quad (5.5)$$

wobei die Matrix ε^{-1} durch ihre Elemente

$$(\varepsilon^{-1})_{N'N''} = \begin{cases} \delta_{N'N''} / (E_0 - E_{N'}^0) & \text{für } N' \neq 0 \\ 0 & \text{für } N' = 0 \end{cases} \quad (5.6)$$

gegeben ist. Über die Gleichung

$$B \equiv U A \quad A = 1 + \varepsilon^{-1} B \quad (5.7)$$

kann A auch durch eine Matrix B ersetzt werden, die dann der Gleichung

$$B = U [1 + \varepsilon^{-1} B] \quad (5.8)$$

genügt. Das Element

$$\langle B \rangle \equiv B_{00} = E_0 - E_0^0 \quad (5.9)$$

von B enthält den bei der Energiebestimmung gemachten Fehler beim Ersatz von H durch H^0 . Ersetzt man B auf der rechten Seite von (5.8) durch eine Entwicklung, so erhält man mit

$$B = U + U \varepsilon^{-1} U + U \varepsilon^{-1} U \varepsilon^{-1} U + \dots \quad (5.10)$$

den exakten Energiewert im Sinne einer Störungsrechnung entwickelt. Während sich die Energie aus den Diagonalelementen von B bestimmt, folgt die Wellenfunktion über

$$\Psi_N = \Phi_N + \sum_{N'} \Phi_{N'} \varepsilon_N^{-1} B_{N'N} \quad (5.11)$$

aus den nichtdiagonalen Elementen von B .

Falls sich die Matrix U als eine Summe über Wechselwirkungspaare

$$U = \sum_{i < j} u_{ij} \quad (5.12)$$

darstellen läßt, was im nächsten Abschnitt gezeigt werden kann, läßt sich dem einzelnen Wechselwirkungspaar u_{ij} eine Matrix b_{ij} zuordnen über die Definition

$$b_{ij} = u_{ij} + \varepsilon^{-1} u_{ij} + u_{ij} \varepsilon^{-1} u_{ij} \varepsilon^{-1} u_{ij} + \dots \quad (5.13)$$

An die Stelle der Darstellung von B durch die u_{ij} tritt nunmehr eine solche durch die b_{ij} :

$$B = \sum b_{ij} + \sum b_{ij} \varepsilon^{-1} b_{i'j'} + \sum b_{ij} \varepsilon^{-1} b_{i'j'} \varepsilon^{-1} b_{i''j''} + \dots \quad (5.14)$$

Bei den Summationen in (5.14) ist darauf zu achten, daß zwei nebeneinander stehende Faktoren b_{ij} und $b_{i'j'}$ nur auftreten, sofern sie zu verschiedenen Paaren gehören. Die Terme mit gleichen Paaren sind zu streichen, weil sie bereits in (5.13) oder niederer Näherung von (5.14) selbst enthalten sind. In dieser Form stellen (5.14) und (5.13) lediglich eine umgeformte Entwicklung von (5.10) und (5.12) dar.

Spricht man — wie in der Störungstheorie allgemein üblich — von den dort auftauchenden virtuellen Zuständen so, als handle es sich um Zustände, die die betroffenen Teilchen sukzessiv durchlaufen, so läßt sich die Darstellung (5.14) wie folgt interpretieren: b_{ij} enthält die Wechselwirkung zwischen den Teilchen i und j gemäß (5.13) in allen Störungsordnungen, d. h. in allen Bornschen Näherungen beliebiger Ordnung. Die Streuung des Teilchens i am Teilchen j ist damit exakt berücksichtigt. Es kommen bei der Störungsrechnung aber auch Zwischenzustände in Betracht, bei denen ein drittes und auch ein viertes Teilchen ins Spiel kommt. Solche Terme entsprechen den höheren Entwicklungsgliedern von B in (5.14). Sie enthalten die Streuung eines Teilchens an mehreren anderen Teilchen in seinen virtuellen Zuständen. Das von Brueckner entwickelte und von Bethe erweiterte Näherungsverfahren besteht nun in einer Vernachlässigung lediglich der Vielfachstreuung, besteht also in der Näherung

$$B \approx \sum_{i < j} b_{ij}. \quad (5.15)$$

Praktisch wird dabei so vorgegangen, daß überdies noch über die zunächst willkürlichen effektiven Wechselwirkungen w_{ij} so verfügt wird, daß die Diagonalelemente von b_{ij} verschwinden, so daß

$$\langle B \rangle \approx \sum \langle b_{ij} \rangle = 0 \quad (5.16)$$

gilt und in dieser Näherung $E_0 = E_0^0$ wird. Von der Störungsrechnung (5.10) sind daher die Terme der Zweifachstreuung bis zu unendlich hoher Ordnung berücksichtigt. Das zeigt, daß dieses Verfahren der Hartree-Fock'schen Näherung bei weitem überlegen ist, da die letztere, wie sich noch herausstellen wird, lediglich der Berücksichtigung des ersten Terms von (5.10) entspricht.

6. Berechnung der Matrixelemente

Um die bisherigen Überlegungen in konkrete Rechenvorschriften zu übertragen, ist es erforderlich, die Elemente der in Kapitel 5 auftretenden Matrizen zu berechnen. Nach (5.1), (5.3) und (2.10) besteht U aus

$$U = V + W \quad V = \sum v_{ij} \quad W = \sum_i w_i - W_0 \quad (6.1)$$

$$W_0 = \frac{1}{2} \sum_i \langle n_i^2 | w_i | n_i^0 \rangle.$$

Ein beliebiges Matrixelement $V_{NN'}$ wird nach (2.11) durch

$$V_{NN'} = \sum_{i < j} \langle \Phi_N, v_{ij} \Phi_{N'} \rangle \quad (6.2)$$

$$= \sum_{i < j} \delta_{n_1 n_1'} \cdots \delta_{n_i n_i'} \cdots \delta_{n_j n_j'} \cdots \delta_{n_N n_N'} \langle n_i n_j | v_{ij} | n_i n_j \rangle$$

dargestellt, während die Elemente von W sich zu

$$\begin{aligned} W_{NN'} &= \sum_i (\Phi_N, w_i \Phi_{N'}) - W_0 (\Phi_N, \Phi_{N'}) \\ &= \sum_i \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} (n_i | w_i | n_i') \\ &\quad - \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} \frac{1}{2} \sum_i (n_i^0 | w_i | n_i^0) \end{aligned} \quad (6.3)$$

berechnen. Die Elemente von w_i in (6.3) werden durch (4.4) mit der zunächst noch willkürlichen Paarwechselwirkung w_{ij} verknüpft, so daß sich auf Grund von (6.1) bis (6.3) die Matrix u durch

$$U = \sum_{i < j} u_{ij} \quad (6.4)$$

darstellen läßt als eine Summe über Zweiteilchenmatrizen u_{ij} , deren Elemente allgemein

$$(u_{ij})_{NN'} = \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i' n_j' \rangle \quad (6.5)$$

lauten mit

$$\begin{aligned} \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i' n_j' \rangle &= \langle n_i n_j | v_{ij} | n_i' n_j' \rangle - \delta_{n_i n_i'} \langle n_i^0 n_j | w_{ij} | n_i^0 n_j' \rangle \\ &\quad - \delta_{n_j n_j'} \langle n_i n_j^0 | w_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle + \delta_{n_i n_i'} \delta_{n_j n_j'} \langle n_i^0 n_j^0 | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \end{aligned} \quad (6.6)$$

für das in (6.5) eingeführte Matrixelement zwischen den Teilchenzuständen.

Für die Elemente der Matrix b_{ij} von (5.13) wird der zu (6.5) analoge Ansatz

$$(b_{ij})_{NN'} = \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} \cdots \delta_{n_i n_i} \langle n_i n_j | b_{ij} | n_i' n_j' \rangle \quad (6.7)$$

gemacht, mit dem (5.13) in die Gleichung

$$\begin{aligned} \langle n_i n_j | b_{ij} | n_i' n_j' \rangle &= \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i' n_j' \rangle \\ &\quad + \sum_{n_i'' n_j''} \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i'' n_j'' \rangle \varepsilon^{-1} \langle n_i'' n_j'' | b_{ij} | n_i' n_j' \rangle \end{aligned} \quad (6.8)$$

übergeht. Wegen der δ -Funktionen von (6.5) und (6.7) durchläuft die Summation nur die weder von N noch von N' besetzten Teilchenpaare $n_i'' n_j''$. Bei gegebenem u_{ij} läßt sich b_{ij} aus dieser Gleichung prinzipiell berechnen.

Für das weitere wird eine abgekürzte Bezeichnungsweise eingeführt. Bei den Matricelementen von b_{ij} , u_{ij} , v_{ij} und w_{ij} , die alle vom Typ der in (6.8) auftretenden Elemente sind, wird der Index ij unterdrückt. Ferner wird an Stelle der Anfangs- und Endzustände nur symbolisch die Zahl 0, 1 oder 2 gesetzt, je nachdem, ob keiner, einer oder beide von den Teilchenzuständen sich außerhalb des Nullzustandes befinden. Im Sinne dieser Abkürzungen ist (6.8) durch das System von Matrixgleichungen

$$\begin{aligned} b_{00} &= u_{00} + u_{01} \varepsilon_1^{-1} b_{10} + u_{02} \varepsilon_2^{-1} b_{20} \\ b_{10} &= u_{10} + u_{11} \varepsilon_1^{-1} b_{10} + u_{12} \varepsilon_2^{-1} b_{20} \\ b_{20} &= u_{20} + u_{21} \varepsilon_1^{-1} b_{10} + u_{22} \varepsilon_2^{-1} b_{20} \end{aligned} \quad (6.9)$$

zu ersetzen. Die Zwischenzustände ε_0^{-1} entfallen wegen der Definition (5.6) von ε . Die in dieser Gleichung auftretenden Matrizen u sind nachfolgend zusammengestellt:

$$\begin{aligned} u_{00} &= \langle n_i^0 n_j^0 | u_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle = \langle n_i^0 n_j^0 | v_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle - \langle n_i^0 n_j^0 | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \\ u_{10} &= \langle n_i n_j^0 | u_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle = \langle n_i n_j^0 | v_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle - \langle n_i n_j^0 | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \\ u_{20} &= \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle = \langle n_i n_j | v_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \\ u_{11} &= \langle n_i n_j^0 | u_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle = \langle n_i n_j^0 | v_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle - \langle n_i n_j^0 | w_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle \\ \text{oder} &= \langle n_i n_j^0 | u_{ij} | n_i^0 n_j \rangle = \langle n_i n_j^0 | v_{ij} | n_i^0 n_j \rangle \\ u_{21} &= \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle = \langle n_i n_j | v_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle - \delta_{n_i n_i'} \langle n_i^0 n_j | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \\ u_{22} &= \langle n_i n_j | u_{ij} | n_i' n_j' \rangle = \langle n_i n_j | v_{ij} | n_i' n_j' \rangle - \delta_{n_i n_i'} \langle n_i^0 n_j | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \\ &\quad - \delta_{n_j n_j'} \langle n_i n_j^0 | w_{ij} | n_i' n_j^0 \rangle + \delta_{n_i n_i'} \delta_{n_j n_j'} \langle n_i^0 n_j^0 | w_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Sie ergeben sich unmittelbar aus (6.6) und haben die Gültigkeit von

$$u_{00} = v_{00} - w_{00} \quad u_{10} = v_{10} - w_{10} \quad u_{20} = v_{20} \quad (6.11)$$

zur Folge.

In diesem Gleichungssystem sind die Matrizen w_{00} und w_{10} willkürlich. Über sie wird im Sinne des Näherungsverfahrens (5.16) so verfügt, daß $b_{00} = b_{10} = 0$ wird. Damit wird die zweite der Gleichungen (6.9) zu einer Bestimmungsgleichung für w_{10} , während die anderen beiden lauten:

$$\begin{aligned} w_{00} &= v_{00} + \sum_2 v_{02} \varepsilon_2^{-1} b_{20} \\ b_{20} &= v_{20} + (v_{22} + w_{00}) \varepsilon_2^{-1} b_{20} + \sum_{2'} v_{22'} \varepsilon_2^{-1} b_{2'0}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Hier sind die Zustände $2' = 2$ und $2' \neq 2$ voneinander unterschieden, so daß die zweite Gleichung von (6.12) bis auf die letzte Summe eine Zahlengleichung darstellt, die nach b_{00} aufgelöst werden kann. Auf diese Weise führt der zweite Summand der Gleichung zu einer Veränderung der Energienenner. Führt man nämlich folgende Bezeichnungen

$$\begin{aligned} g_{00} &= w_{00} \quad g_{20} = \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_2} b_{20} \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \varepsilon_2 - v_{22} - w_{00} \end{aligned} \quad (6.13)$$

ein, so vereinfacht sich (6.12) zu

$$\begin{aligned} g_{00} &= v_{00} + \sum_2 v_{02} \tilde{\varepsilon}_2^{-1} g_{20} \\ g_{20} &= v_{20} + \sum_{2'} v_{22'} \tilde{\varepsilon}_2^{-1} g_{2'0}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Für die Energieberechnung nach (4.6) wird w_{00} bzw. g_{00} benötigt. Die Berechnung von g_{00} aber erfordert die Kenntnis von g_{20} , was die Lösung der Gleichungen (6.14) erfordert.

Der in (6.14) enthaltene Energienenner ist nach (6.13) und (5.6), unter Berücksichtigung von (5.9) und (5.16) gegeben durch

$$\begin{aligned} -\tilde{\varepsilon}_2 &= E_2^0 - E_0 + v_{22} + w_{00} \\ &= E_2^0 - E_0^0 + v_{22} + g_{00}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Nach (4.7) wird daraus

$$-\tilde{\varepsilon}_2 = e(n'_i) + e(n'_j) - e(n_i^0) - e(n_j^0) + (n'_i n'_j | v_{ij} | n'_i n'_j) + (n_i^0 n_j^0 | g_{ij} | n_i^0 n_j^0) \quad (6.16)$$

mit den Energien

$$\begin{aligned} e(n_i^0) &= (n_i^0 | t_i | n_i^0) + (n_i^0 | w_i | n_i^0) \\ e(n'_i) &= (n'_i | t_i | n'_i) \end{aligned} \quad (6.17)$$

der Teilchen im Nullzustand und in angeregten Zuständen. Bei den letzteren entfallen wegen (3.6) die Wechselwirkungsglieder.

7. Ergebnisse

Das Gesamtverfahren, den Nullzustand zu berechnen unter Vernachlässigung der Vielfachstreuung besteht also in der Durchführung verschiedener unzweideutiger Rechenoperationen, die wegen der Kompliziertheit des Verfahrens hier noch einmal in konzentrierter Form zusammengestellt werden sollen: Zunächst wird für die mittlere Teilchenwechselwirkung $\langle r | w | r' \rangle$ ein ungefährender Ansatz gemacht. Als nächstes werden die Wellenfunktionen φ_n und Teilchenenergien e_n über die Schrödinger-Gleichung (2.1) berechnet. Dann wird das veränderte Potential (3.5) eingeführt, wodurch die Wechselwirkung die Eigenschaft (3.6) bekommt und das Verfahren wiederholt. Mit den gefundenen Wellenfunktionen werden nun die Matrixelemente $\langle n_i n_j | v_{ij} | n'_i n'_j \rangle$ berechnet.

Als nächstes ist die Integralgleichung

$$\begin{aligned} \langle n_i n_j | g_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle &= \langle n_i n_j | v_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \\ &+ \sum' \langle n_i n_j | v_{ij} | n'_i n'_j \rangle \tilde{\varepsilon}^{-1} \langle n'_i n'_j | g_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \end{aligned} \quad (7.1)$$

zu lösen mit den Energienennern

$$\begin{aligned} -\tilde{\varepsilon} &= e(n'_i) + e(n'_j) - e(n_i^0) - e(n_j^0) \\ &+ (n'_i n'_j | v_{ij} | n'_i n'_j) + \langle n_i^0 n_j^0 | g_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \end{aligned} \quad (7.2)$$

und Teilchenenergien

$$e(n_i) = (n_i | t_i | n_i) + (n_i | w | n_i), \quad (7.3)$$

deren Wechselwirkungsterme außerhalb des Nullzustands verschwinden.

Die gefundenen Matrixelemente von g_{ij} werden zur Verbesserung der mittleren Potentiale w_i verwendet, wobei letztere durch

$$(n_i | w_i | n'_i) = \sum \langle n_i n'_j | g_{ij} | n'_i n'_j \rangle \quad (7.4)$$

bestimmt werden. Mit den verbesserten Potentialen werden die Wellenfunktion φ_n und die Matrixelemente von v_{ij} und g_{ij} verbessert. Das Verfahren kann wiederholt werden bis sich keine weitere Verbesserung mehr ergibt. Mit den so berechneten Matrixelementen wird die Energie des Nullzustands zu

$$E_0 = \sum_i (n_i^0 | t_i | n_i^0) + \sum_{i < j} \langle n_i^0 n_j^0 | g_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle \quad (7.5)$$

berechnet. Die Wellenfunktion des gleichen Zustands ist nach (5.11) durch

$$\Psi_0 = \Phi_0 + \sum \Phi_{(n_i n_j)} \tilde{\varepsilon}^{-1} \langle n_i n_j | g_{ij} | n_i^0 n_j^0 \rangle + \dots \quad (7.6)$$

gegeben. $\Phi_{(n_i n_j)}$ bedeutet dabei den Zustand des Systems, in dem sich alle Teilchen außer i und j im Nullzustand befinden, während diese beiden Teilchen sich in den Zuständen n_i und n_j aufhalten. Die Vielfachstreuung ist in (7.6) in den nicht angegebenen Gliedern höherer Ordnung enthalten.

Vergleicht man dieses Verfahren mit der exakten Behandlung in Kapitel 5, so stellt sich heraus, daß das Verfahren im Sinne der Entwicklung (5.14) eine nullte Näherung darstellt. Nach (5.9) und (5.14) aber ist die erste Näherung der Energie

$$E_0^{(2)} = \left\langle \sum_{ij} b_{ij} \right\rangle = 0. \quad (7.7)$$

Auch die zweite Näherung

$$E_0^{(1)} = \sum_{ij, i'j'} \langle b_{ij} \varepsilon^{-1} b_{i'j'} \rangle = 0 \quad (7.8)$$

verschwindet. Da nämlich wegen der Anwesenheit von ε die virtuellen Zustände vom Nullzustand verschieden sein müssen und da im übrigen die Matrixelemente von b_{ij} nur Übergänge $0 \rightarrow 2$ zulassen, müßte das zweite Matrixelement den umgekehrten Übergang $2 \rightarrow 0$ enthalten, was aber unmöglich ist, da voraussetzungsgemäß die Paare ij und $i'j'$ verschiedener Teilchen ungleich sind. Trotzdem machen sich die Abweichungen zwischen der wahren Energie und der näherungsweisen Berechnung dieses Verfahrens erst in 3. Ordnung bemerkbar. In der Wellenfunktion wurde durch die besondere Wahl der w_{ij} dafür gesorgt, daß neben dem Nullzustand Φ_0 nur paarweise angeregte Zustände in (7.6) auftreten.

Steht den Teilchen des Systems trotz ihrer gegenseitigen Wechselwirkung ein beliebig großes Volumen zur Verfügung, was für Elektronen im Metall zutrifft, aber auch für Nukleonen in sehr schweren Atomkernen genähert gilt, so werden die Teilchenfunktionen φ_n ebene Wellen. Die effektive Wechselwirkung w_{ij} kann gegebenenfalls gleich Null gesetzt werden, so daß das Verfahren in diesem Falle mit $W = 0$ nichts anderes darstellt als eine spezielle Durchführung der Störungsrechnung sowie der Aufsummation von Termen höherer Ordnung. Die aus (6.12) folgende Bedingung, daß nur $b_{20} \neq 0$ ist, ist dort eine Folge des Impulserhaltungssatzes. Umgekehrt betrachtet läßt sich sagen, daß ein beliebiges Vielkörperproblem durch das angegebene Verfahren hinsichtlich der weiteren Behandlung in höheren Störungsordnungen (Vielfachstreuung) auf ein entsprechendes Problem freier Teilchen reduziert ist. Das gilt insofern, als hier die Teilchen auf Grund des Verfahrens nur noch paarweise Übergänge durchführen, während dort die gleiche Bedingung infolge des Impulssatzes beim Stoß gilt.

Dresden, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1957.

Über die elektrische Leitfähigkeit fester organischer Isolatoren

Von N. Riehl

Mit 12 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

In vorliegender Arbeit wird über Versuche und Überlegungen berichtet, die bereits vor mehr als fünf Jahren angestellt worden sind, aber aus äußeren Gründen bisher nur unvollständig veröffentlicht werden konnten¹⁾. Obschon inzwischen einige Arbeiten anderer Autoren zu demselben Thema erschienen sind²⁾, scheint es lohnend, eine eingehende Darstellung unserer damaligen Versuche und der sich daraus ergebenden Konzeption zu bringen.

Die Versuche über elektrische Eigenschaften organischer Isolatoren waren im Rahmen unserer Untersuchungen ursprünglich nicht als Selbstzweck gedacht, sondern nur als Modellversuche zur Frage nach dem Mechanismus der Energie- und Ladungswanderung in organischen Systemen (insbesondere den Proteinen)³⁾. Diese Fragestellung brachte es mit sich, daß wir — wie aus dem Folgenden ersichtlich — uns insbesondere für das Verhalten der organischen Isolatoren in Feldern hoher Feldstärke interessiert haben.

1. Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit von Naphthalin-einkristallen

Als Untersuchungsobjekt dienten Einkristalle von Naphthalin, die im Vakuum durch langsame Abkühlung der Schmelze gewonnen waren⁴⁾. Bei der Messung der Leitfähigkeit befanden sich die Kristalle bei den meisten Versuchen in Luft (bei sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit). Als Elektroden dienten entweder Tusche-Striche, oder Quecksilber, oder Platinplatten, deren inniger Kontakt mit dem Kristall durch vorsichtiges Anschmelzen der Kristalloberfläche erreicht wurde. In allen Fällen hatten die Elektroden abgerundete Ränder (um erhöhte Feldstärken am Elektrodenrand zu vermeiden).

¹⁾ Ein Teil der Ergebnisse ist in russischer Sprache in Journ. phys. Chimii **29**, 959, 1152 (1955) veröffentlicht. In deutscher Sprache findet sich eine gedrängte Darstellung der wesentlichsten Resultate in Naturwiss. **43**, 145 (1956).

²⁾ H. Pick u. W. Wißmann, Z. Physik **188**, 436 (1954); H. J. Zinszer, Z. Naturforsch. **11a**, 306 (1956).

³⁾ Vgl. N. Riehl, Naturwiss. **43**, 145 (1956); Kolloid-Z. **151**, 66 (1957).

⁴⁾ Die Technik der Züchtung solcher Einkristalle ist z. B. in der Abhandlung von Mette und Pick in Z. Physik **134**, 566 (1953) beschrieben.

Bei Versuchen mit sehr hoher Feldstärke ($10^4 - 10^6$ V/cm) wurde ein geerdeter metallischer Schutzring angebracht, der den Stromdurchgang auf der Kristalloberfläche ausschaltete. Alle Versuche wurden bei Gleichspannung gemacht. Die eine Elektrode wurde mit dem ungeerdeten Batteriepol verbunden, die andere mit einem Elektrometer, welches vor Beginn des Versuches geerdet

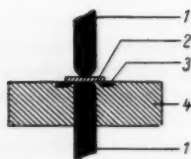


Abb. 1. Lage des Probestückes und der Elektroden bei Messung der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken. ($10^4 - 10^6$ V/cm). 1. Metallelektroden (obere Elektrode unter Spannung, untere mit Elektrometer verbunden). 2. Probestück (aus einem Naphthalin-Einkristall herausgeschliffen). 3. Geerdeter Metallring. 4. Bernstein. (Die Tusche-Schicht zwischen Elektroden und Probestück ist in der Zeichnung nicht dargestellt)

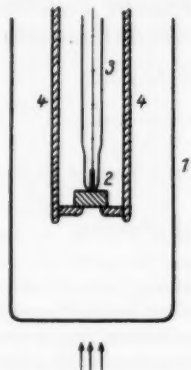


Abb. 2. Lage des Probestückes und der Elektroden bei Messung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit bei geringeren Feldstärken (unterhalb 10000 V/cm). 1. Gefäß aus Quarz. 2. Probestück (aus einem Naphthalin-Einkristall herausgeschliffen). 3. Thermometer. 4. Elektroden. (Tusche-Schicht zwischen Elektroden und Probestück ist in der Zeichnung nicht dargestellt)

Leitfähigkeit. (Wobei zu bemerken ist, daß bei allen Versuchen die Feldstärke nicht weniger als einige tausend Volt pro cm betrug.)

In allen hier beschriebenen Fällen wurde nicht die Leitfähigkeit unmittelbar nach Anlegen der Spannung, sondern die sogenannte „Restleitfähigkeit“ gemessen. Unmittelbar nach Anlegen der Spannung machte sich meist eine gewisse Abnahme der Stromstärke bemerkbar, die nach wenigen Minuten aufhörte. Form und Lage der Probstücke und der Elektroden sind in Abb. 1 und 2 dargestellt, wobei sich Abb. 1 auf die Versuche in stärksten Feldern, die Abb. 2 auf solche in schwächeren Feldern bezieht. In beiden Abbildungen ist der Fall dargestellt, wo der Kontakt zwischen Metallelektrode und Kristall mittels

wurde. Sodann wurde die Erdung des Elektrometers abgenommen und die Stromstärke durch Bestimmung der Auf Ladegeschwindigkeit des Elektrometers gemessen.

Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte an Probstücken, die aus dem Innern von großen Einkristallen (von 1–2 cm Länge) ausgefeilt waren. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Kristallorientierung wurde nicht untersucht. Da gemäß einer inzwischen erschienenen Arbeit⁵⁾ die Kristalle polycyclischer Kohlenwasserstoffe (speziell Anthracen) eine deutliche Anisotropie der Leitfähigkeit aufweisen, so erscheint es möglich, daß einige der von uns beobachteten Schwankungen des absoluten Leitfähigkeitswertes von Probstück zu Probstück sich durch die Nichtbeachtung der Kristallorientierung erklären. Das Elektrodenmaterial (s. oben) wirkte sich praktisch weder im Absolutwert der Leitfähigkeit aus, noch in der Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der

⁵⁾ H. Mette u. H. Pick, Z. Physik **134**, 566 (1953).

einer auf den Kristall aufgetragenen Tuschschicht gewährleistet war. (Die Tuschschicht ist auf den Abbildungen nicht eingezeichnet.) In der Anordnung nach Abb. 1 hatten die Naphthalin-Probekörper die Form dünner Plättchen. Der Durchmesser dieser Plättchen war 10–15 mm. Ihre Dicke betrug 0,1–1 mm (je nach der erwünschten Feldstärke). Die Spannungsdifferenz an den Elektroden konnte von 1000 bis 16000 Volt variiert werden. Die Plättchen so geringer Dicke wurden aus dem Einkristall nicht durch mechanische Bearbeitung hergestellt, sondern durch „Abschleifen“ mit einem heißen Platinblech. — In der Anordnung nach Abb. 2 wurden quaderförmige Probekörper angewandt. Hier war das elektrische Feld nicht homogen, und außerdem lieferte diese Anordnung nicht unmittelbar den Absolutwert der Leitfähigkeit. Daher wurde diese Anordnung nur für die Bestimmung relativer Veränderungen der Leitfähigkeit (in Abhängigkeit von Temperatur oder Bestrahlung) benutzt, und in Abb. 3 ist die Leitfähigkeit dementsprechend nur in relativen, willkürlichen Einheiten angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde im Bereich 20°–75° C untersucht. In Abb. 3 ist die gefundene Temperaturabhängigkeit dargestellt, und zwar für den Fall einer Feldstärke von 4000 V/cm.

Die Leitfähigkeit wächst mit der Temperatur nach dem Gesetz:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{B}{kT}} \quad (1)$$

bzw.

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{B}{2kT}}, \quad (2)$$

wobei sich für B nach Formel (1) der Wert 0,7 eV und nach Formel (2) der Wert 1,4 eV ergibt.

Das Ohmsche Gesetz ist nur im Gebiet kleinerer Feldstärken (unterhalb $\approx 10^3$ V/cm) erfüllt. Bei Steigerung der Feldstärke bis 10^4 oder 10^5 V/cm steigt die „Leitfähigkeit“ mit wachsender Feldstärke (Wien-Poole-Effekt)⁶⁾.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde nicht nur bei relativ geringer Feldstärke (4000 V/cm), sondern auch bei sehr hoher Feldstärke (400 000 V/cm), untersucht. In Abb. 4 ist die Temperaturabhängigkeit der



Abb. 3. Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Naphthalin-Einkristalls von der Temperatur bei einer Feldstärke von 4000 V/cm

⁶⁾ Streng genommen ist der Begriff „Leitfähigkeit“ nur bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes anwendbar, da man unter diesem Begriff normalerweise eine Materialkonstante versteht.

Leitfähigkeit für den Fall einer Feldstärke von 400 000 V/cm gezeigt. Wie man sieht, gilt hier wieder Formel (1) oder (2); besonders hervorheben muß man, daß B hier praktisch denselben numerischen Wert hat wie im Falle geringer Feldstärke⁷⁾.

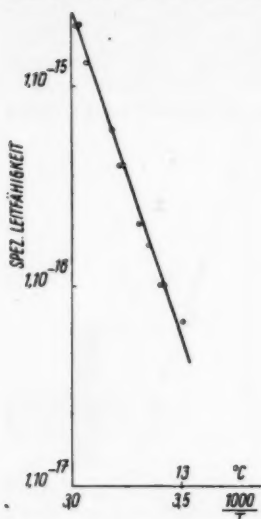


Abb. 4. Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Naphthalineinkristalls von der Temperatur bei einer Feldstärke von 400 000 V/cm

Naphthalinmoleküls im freien (dampförmigen) Zustand 8–9 eV beträgt. Die Größe B kann entweder einer Aktivierungsenergie des Ionisationsprozesses entsprechen, d. h. der Höhe der energetischen Schwelle, die das Molekül vom ionisierten Zustand trennt, oder aber einer Ionisierungsenergie, d. h. der freien Energiedifferenz zwischen dem ionisierten und neutralen Zustand. B muß also entweder größer sein als die Ionisierungsenergie oder ihr gleich sein. Wenn also der Wert von B wirklich durch die untersuchte Substanz selbst und nicht durch irgendwelche zufälligen Beimischungen bedingt ist, so muß man schließen, daß die Ionisationsenergie der Moleküle im Kristall sehr viel kleiner ist als die Ionisationsenergie derselben Moleküle im freien (dampförmigen) Zustand. Wie dem auch sei, man kann die Frage nicht übergehen, warum B so niedrige Werte hat.

⁷⁾ Wie inzwischen H. Pick und W. Wißmann [Z. Physik **138**, 436 (1954)] festgestellt haben, hängt der numerische Wert von B vom Partialdruck des Sauerstoffes über dem Naphthalinkristall ab. Wir haben — gemeinsam mit den Herren Pick und H. C. Wolf — vor, diesen Punkt noch eingehender experimentell zu klären. Insbesondere soll auch die Frage untersucht werden, in welcher Form sich der Sauerstoff in den Naphthalinkristall einbaut. — Hier wollen wir einstweilen noch mit dem Wert 0,7 bzw. 1,4 eV rechnen, der sich bei uns für den Fall ergeben hat, daß der O_2 -Partialdruck dem in Luft entspricht.

⁸⁾ Die Größe B darf man keineswegs in allen Fällen als Aktivierungsenergie auffassen. Wie aus Folgendem ersichtlich, stellt die Größe B in unserem Fall keine Aktivierungsenergie dar.

2. Vorläufige Schlußfolgerungen aus den Beobachtungen an Naphthalineinkristallen

Die Versuche an Naphthalin (sowie auch die weiter unten beschriebenen Versuche an Anthracen, Paraffin und Polystyrol) zeigen die folgenden drei wesentlichen Tatsachen.

1. Die Größe B , die den Temperaturgang der Leitfähigkeit nach Gl. (1) (oder Gl. (2)) bestimmt und die gewöhnlich als Aktivierungsenergie⁸⁾ des thermischen Ionisationsprozesses bezeichnet wird, ist um ein Mehrfaches kleiner als die Energie, die zur Ionisation eines isolierten Moleküls derselben Substanz benötigt wird. So hat B z. B. bei Naphthalin (bei unseren Versuchsbedingungen) den Wert 0,7 bzw. 1,4 eV, während die Ionisationsenergie eines

2. Sowohl bei Naphthalin als auch bei allen anderen organischen Isolatoren ist deutlich der Wien-Poole-Effekt (Steigerung der Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke) ausgeprägt.

3. Die Größe B erweist sich (zumindest bei Naphthalin) als unabhängig von der Feldstärke.

Stellen wir zunächst noch die folgende Überlegung an. Wie bekannt⁹⁾, kann man die photoelektrische Leitfähigkeit κ_p von Halbleitern und Isolatoren durch die nachstehende Formel ausdrücken:

$$\kappa_p = n_p \cdot \omega \cdot e, \quad (3)$$

wo

n_p — Zahl der von der Strahlung pro Raum- und Zeiteinheit erzeugten Ionen,

ω — mittlere „Schubstrecke“ des Ions in Richtung des Stromes vom Augenblick der Entstehung des Ions bis zum Augenblick seiner Rekombination (bei Feldstärke Eins),

e — Elementarladung.

Man kann diese Formel auch für die uns interessierende Dunkelleitfähigkeit gebrauchen, wenn man n_p durch die Zahl der thermisch pro Raum- und Zeiteinheit erzeugten Ionen ersetzt. Dann erhalten wir für die Dunkelleitfähigkeit κ :

$$\kappa = n_t \cdot \omega \cdot e. \quad (4)$$

Die Zahl n_t der thermisch pro Raum- und Zeiteinheit erzeugten Ionen kann man ausdrücken durch

$$n_t = N \cdot z \cdot e^{-\frac{B}{kT}}, \quad (5)$$

wo

N — Zahl aller Moleküle in der Raumeinheit,

$z \cdot e^{-\frac{B}{kT}}$ — Wahrscheinlichkeit einer thermischen Ionisation in der Zeiteinheit,

z — sog. „Stoßfaktor“,

B — Aktivierungsenergie des thermischen Ionisationsvorganges.

Aus der „Theorie der absoluten Geschwindigkeit von Reaktionen“¹⁰⁾ ist bekannt, daß die Größe z Werte von der Größenordnung 10^{12} – 10^{15} hat. Setzen wir für z diese Werte ein und für B den von uns für Naphthalin gefundenen Wert 0,7 eV. Fassen wir den Fall ins Auge, daß die Schubstrecke ω des Ions gleich dem Elektrodenabstand, d. h. gleich Eins ist. Dann gilt nach (4) und (5):

$$\kappa = N \cdot z \cdot e^{-\frac{B}{kT}} \cdot \omega \cdot e \approx 10^{-5} \text{ bis } 10^{-2}.$$

Das heißt: wenn jedes thermisch erzeugte Ion die Möglichkeit hätte, ohne Rekombination bis zur Elektrode zu gelangen, so wäre die Leitfähigkeit des Naphthalins von der Größenordnung 10^{-5} – 10^{-2} . Tatsächlich ist die Leitfähigkeit des Naphthalins (in nicht zu starken Feldern) von der Größenord-

⁹⁾ R. W. Pohl u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) 6, 89 (1949).

¹⁰⁾ Vgl. S. Glasstone, K. Laidler u. N. Eyring, „The theory of rateprocesses“, 1941.

nung 10^{-18} . Um nach (4) und (5) eine wirklichkeitsgetreue Größenordnung der Leitfähigkeit von Naphthalin zu erhalten, muß man also annehmen, daß in Wirklichkeit die „Schubstrecke“ des Ions nur von der Größenordnung 10^{-13} – 10^{-16} cm ist, d. h. daß das Ion nach Zurücklegung einer Strecke von nur 10^{-13} – 10^{-16} schon wieder rekombiniert (einer Strecke, die um viele Zehnerpotenzen kleiner ist als die Entfernung bis zum nächsten Nachbaratom!). Selbst wenn man die „Schubstrecke“ in starken Feldern (z. B. 10^5 V/cm) betrachtet, so erhält man bestenfalls eine Strecke von 10^{-8} – 10^{-11} cm, d. h. immer noch weniger als den Abstand zwischen zwei Nachbaratomen. Dies legt den Gedanken nahe, daß für die geringe Dunkelleitfähigkeit von Naphthalin (und anderen festen organischen Isolatoren) nichts anderes entscheidend verantwortlich ist, als eben die hohe Wahrscheinlichkeit der Rekombination eines thermisch erzeugten Ions mit „seinem“ entgegengesetzt geladenen Ion. Eine solche Rekombination muß nach dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion erfolgen, und nicht nach einem bimolekularen Reaktionsgesetz, wie es bei Halbleitern der Fall ist.

Ein solcher Schluß wäre nicht richtig, wenn es sich herausstellen sollte, daß die niedrigen Werte von B gar nicht durch die Grundsubstanz des Isolators, sondern durch irgendwelche leicht ionisierbaren Fremdzusätze bedingt sind. Auch wäre er in dem Fall nicht richtig, wenn die Erzeugung der Ionen hauptsächlich auf Stoßionisation beruhen würde, denn in diesem Fall wäre die Gl. (5) nicht anwendbar. Wie jedoch aus den in Paragraph 3 beschriebenen Versuchen ersichtlich, treffen diese beiden Möglichkeiten in den uns interessierenden experimentellen Fällen nicht zu. (Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei noch einmal betont, daß es sich hier nur um organische Molekulkristalle und Isolatoren handelt und nicht um anorganische Kristalle.) Bevor wir fortfahren, wollen wir die physikalische Bedeutung der Konstanten B in den Formeln (1) und (2) näher erörtern.

Die physikalische Bedeutung der Konstanten kann dreierlei Art sein.

1. Der Ausdruck $e^{-\frac{B}{kT}}$ kann jenen Faktor darstellen, der die Wahrscheinlichkeit dafür bestimmt, daß das Molekül genügend Energie zur Überwindung derjenigen Energiebarriere besitzt, die es vom ionisierten Zustand trennt. In solch einem Fall stellt B die „Aktivierungsenergie“ dar. Wenn die Energiebarriere die Höhe B^* hat (s. Abb. 5), so gilt

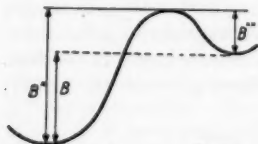


Abb. 5. Schema zur Erläuterung der Bedeutung der Größen B , B^* und B^{**} .

für $e^{-\frac{B}{kT}}$ der Ausdruck $e^{-\frac{B^*}{kT}}$. Die Wahrscheinlichkeit einer thermischen Ionisation ist dann

$$z_1 \cdot e^{-\frac{B^*}{kT}}, \quad (6)$$

wo B^* — Aktivierungsenergie,
 z_1 — sog. „Stoßfaktor“.

2. Der Ausdruck $e^{-\frac{B}{kT}}$ kann aber auch den Faktor darstellen, der die Wahrscheinlichkeit bestimmt, das Molekül im ionisierten Zustand anzutreffen, d. h. die „relative“ Ionenkonzentration oder das Verhältnis der Zahl der ionisierten Moleküle zur Zahl der nichtionisierten Moleküle. Wie bekannt, stellt B

in einem solchen Falle die freie Energie-Differenz zwischen dem ionisierten und nichtionisierten Zustand dar. Jedoch ergeben sich dabei verschiedene Energiedifferenzwerte, je nachdem, ob man — bei einem experimentell festgelegten Wert von $e^{-\frac{B}{kT}}$ — einen monomolekularen oder einen bimolekularen Rekombinationsmechanismus voraussetzt. Es ist leicht einzusehen, daß im ersten Fall man sich des Ausdrucks

$$e^{-\frac{B}{kT}} \quad (7)$$

und im zweiten Fall des Ausdrucks

$$e^{-\frac{B}{2kT}} \quad (8)$$

bedienen muß.

Da der numerische Wert des Exponenten experimentell gegeben und daher in beiden Fällen gleich ist, so ergibt die Berechnung nach (7) für die Größe B (d. h. für die freie Energie-Differenz) zweimal kleinere numerische Werte als eine Berechnung nach (8). — Der monomolekulare Rekombinationsmechanismus bedeutet, daß das Ion nicht mit einem beliebigen entgegengesetzt geladenen Ion rekombiniert, sondern mit demjenigen, mit dem es vor der Ionisation ein neutrales Molekül bildete.

Wenn man mit z_2 bzw. z'_2 den „Stoßfaktor“ für den Rekombinationsprozeß bezeichnet, so ergibt sich für die relative Ionenkonzentration c_r bzw. c'_r im Fall eines monomolekularen Rekombinationsmechanismus

$$c_r = \frac{z_1}{z_2} \cdot e^{-\frac{B}{kT}} \quad (9)$$

und im Fall eines bimolekularen Rekombinationsmechanismus

$$c'_r = \frac{\sqrt{z_1}}{\sqrt{z'_2}} \cdot e^{-\frac{B}{2kT}}. \quad (10)$$

Nach diesen erläuternden Bemerkungen wenden wir uns wieder zur Frage nach der Natur der thermischen Ionisation und der Rekombination in Naphthalin und anderen organischen Isolatoren. Wenn die Ionisationsenergie im Naphthalineinkristall nicht über dem unerwartet niedrigen Wert von 1,4 eV liegt, so fragt es sich, warum Naphthalin kein guter Leiter (bzw. Halbleiter) ist und welches der Faktor ist, der die Ausbildung einer hohen Konzentration von thermischen Ionen im Naphthalin verhindert. Wenn es die Rekombination ist, die diesen limitierenden Faktor darstellt, so fragt es sich, ob die monomolekulare oder die bimolekulare Rekombination dabei entscheidend ist.

Welche Größenordnung der numerischen Werte der „relativen“ und der räumlichen Konzentration an thermischen Ionen erhält man, wenn man in die Formeln (9) und (10) die von uns gefundenen B -Werte einsetzt? Die Größe

$e^{-\frac{B}{kT}}$ (und $e^{-\frac{B}{2kT}}$) hat, gemäß Versuch, die Größenordnung 10^{-12} . Die numeri-

schen Werte der Faktoren $\frac{z_1}{z_2}$ und $\frac{\sqrt{z_1}}{\sqrt{z'_2}}$ sind uns nicht bekannt. Wenn der

Faktor $\frac{\sqrt{z_1}}{\sqrt{z'_2}}$ die Größenordnung 10^{-3} hätte, wie das z. B. bei elektrolytisch

reinem Wasser der Fall ist, so würden wir für Naphthalin eine relative Ionenkonzentration 10^{-15} und eine räumliche Ionenkonzentration 10^3 (Ionen pro cm^3) erhalten. Setzen wir versuchsweise diesen Wert in die Formel ein, die die Leitfähigkeit κ mit der räumlichen Ionenkonzentration c_v und der Beweglichkeit v der Ionen verknüpft:

$$\kappa = c_v \cdot v \cdot e \quad (11)$$

(e — Elementarladung). Es errechnet sich dann, daß die Beweglichkeit v von der Größenordnung $10^{-6} \frac{\text{cm}}{\text{Volt} \cdot \text{sec}}$ sein müßte. Ein solcher Beweglichkeitswert erscheint an sich durchaus möglich. Wenn man jedoch bedenkt, daß die Ionenkonzentration nur 10^3 Ionen pro cm^3 beträgt, d. h. die benachbarten Ionen durchschnittlich um 10^{-3} cm voneinander entfernt sind, so ist schwer vorstellbar, wie bei so geringer Beweglichkeit der Ionen die Rekombination einen bimolekularen Charakter haben soll. Das Ion braucht so lange Zeit, um die Wirkungssphäre „seines“ entgegengesetzt geladenen Ions, von dem es sich bei der Ionisation abgetrennt hat, zu verlassen und irgendein „fremdes“ Ion zu erreichen, daß in dieser Zeit mit großer Wahrscheinlichkeit eine Rekombination mit dem „eigenen“ entgegengesetzt geladenen Ion, d. h. eine Rekombination monomolekularen Typs erfolgen müßte. Das bedeutet selbstverständlich nicht, daß im Isolator gar keine bimolekulare Rekombination der zu den Elektroden wandernden Ionen stattfindet. Das bedeutet aber, daß für ein thermisch erzeugtes Ion eine sehr viel größere Wahrscheinlichkeit besteht, mit „seinem“ Anti-Ion zu rekombinieren, und daß nur selten an Stelle dieser „monomolekularen“ Rekombination eine „bimolekulare“ Rekombination mit einem „fremden“ Anti-Ion erfolgt. Das bedeutet also, daß die monomolekulare und nicht die bimolekulare Rekombination den entscheidenden limitierenden Faktor für die Ionen-Gleichgewichtskonzentration abgibt. Wenn dem aber so ist, müssen wir bei der Berechnung von B den Ausdruck (7) und nicht (8) anwenden! Für die Ionisationsenergie in Naphthalin erhält man also einen noch zweimal kleineren Wert, als man denken konnte, d. h. nicht 1,4, sondern 0,7 eV. Der Deutung dieses unerwarteten Umstandes wenden wir uns weiter unten zu.

Zunächst aber soll noch in allgemeinerer Form die Behauptung nachgeprüft werden, daß die Ionenkonzentration in Naphthalin und anderen organischen Isolatoren entscheidend durch die monomolekulare Rekombination limitiert wird und nicht durch die bimolekulare.

Gehen wir wieder von der Gl. (11) aus. Da (= Zahl der Ionen pro cm^3) gleich ist:

$$c_v = \frac{1}{a^3}, \quad (12)$$

wo a — durchschnittlicher Abstand zwischen benachbarten gleichnamigen Ionen,

so erhalten wir durch Einsetzen von (12) in (11)

$$\kappa = \frac{v}{a^3} \cdot e$$

oder

$$\frac{\kappa}{1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{v}{a^3}. \quad (13)$$

Aus (13) sieht man, daß bei gegebenem numerischen Wert der Leitfähigkeit κ die Beweglichkeit v und der durchschnittliche Abstand a zwischen benachbarten Ionen keine voneinander unabhängigen Größen sind. Bei bestimmter Leitfähigkeit κ darf man nicht willkürliche Werte für v und a annehmen. Wenn man für a einen bestimmten Wert annimmt, so kann v nicht den Wert übersteigen, der für diese Größe durch die Gl. (13) festgelegt wird.

In Tabelle 1 sind die zueinander gehörigen a - und v -Werte bei verschiedenen Werten der Leitfähigkeit κ zusammengestellt. Man kann sich leicht an Hand der Tabelle überzeugen, daß im Falle geringer Leitfähigkeit (10^{-10} — 10^{-15})

Tabelle 1

Leitfähigkeit	a	v	a	v	a	v	a	v
10^{-19}	10^{-2}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-9}	10^{-4}	10^{-12}	10^{-5}	10^{-15}
10^{-18}	10^{-2}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-8}	10^{-4}	10^{-11}	10^{-5}	10^{-14}
10^{-17}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-10}	10^{-5}	10^{-13}
10^{-16}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-9}	10^{-5}	10^{-12}
10^{-15}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-11}
10^{-14}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-10}
10^{-13}	10^{-2}	10^0	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-9}
10^{-12}	10^{-2}	10	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-8}

die möglichen a - und v -Werte unvereinbar sind mit der Annahme einer vorzugsweise bimolekularen Ionen-Rekombination. Nehmen wir z. B. $\kappa = 10^{-19}$ an, so erhalten wir bei einem durchschnittlichen Ionenabstand von 10^{-3} cm einen Beweglichkeitswert von $10^{-9} \frac{\text{cm}}{\text{Volt} \cdot \text{sec}}$. Bei so geringer Beweglichkeit braucht

aber das im Isolator entstandene Ion eine sehr lange Zeit, um die Strecke von 10^{-3} cm zurückzulegen und bis zum benachbarten „fremden“ Anti-Ion zu gelangen. Viel wahrscheinlicher ist es, daß das Ion inzwischen mit seinem „eigenen“ Anti-Ion rekombiniert (d. h. dem Ion, mit dem es vor der Ionisierung vereinigt war). Bei Beweglichkeiten von der Größenordnung

$10^{-9} \frac{\text{cm}}{\text{Volt} \cdot \text{sec}}$ kann die Diffusionsgeschwindigkeit des Ions nicht ausreichend

hoch sein, um eine Strecke von 10^{-3} cm in einem annehmbaren Zeitabschnitt zu überwinden. Man könnte hier einwenden, daß in starken elektrischen Feldern dem Ion eine große Geschwindigkeit in Feldrichtung mitgeteilt wird und so vielleicht das Ion doch in kurzer Zeit bis zum benachbarten „fremden“ Anti-Ion gelangen kann. Aber selbst bei einer Feldstärke von 10^4 V/cm erhalten wir eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Feldes von nur 10^{-9} .

$10^4 = 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, d. h. das Ion braucht immer noch $\frac{10^{-3}}{10^{-5}} = 100$ Sekunden, um

das benachbarte „fremde“ Anti-Ion zu erreichen. — Je höher die angenommene räumliche Konzentration der Ionen, d. h. je kleiner der durchschnittliche Ionenabstand a , desto kleiner wird das Verhältnis der Beweglichkeit v zum Abstand a , d. h. desto ungünstiger wird die Lage für eine bimolekulare Rekombination. Wenn man aber umgekehrt eine besonders niedrige Ionenkonzentration annimmt (z. B. 10^6 Ionen pro cm^3 , d. h. $a = 10^{-2}$ cm), so steigt zwar das

Verhältnis $\frac{v}{a}$, doch müßten dann, damit eine bimolekulare Rekombination

ermöglicht wird, ganz unglaublich hohe Absolutwerte der Beweglichkeit angenommen werden ($10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{Volt} \cdot \text{sec}}$ und noch höher).

Also wird bei organischen Isolatoren mit einer Leitfähigkeit unterhalb 10^{-16} die Gleichgewichtskonzentration entscheidend durch die monomolekulare Rekombination und nicht durch die bimolekulare limitiert.

Dieser Schluß ist nur in bezug auf organische Isolatoren und Molekulkristalle gültig. Er darf nicht auf anorganische Ionenkristalle ausgedehnt werden, da bei letzteren dank der Energiebänder und Tunneleffekte die Möglichkeit sehr schneller Ladungsverlagerungen besteht, die nichts mit gewöhnlicher, auf thermischer Agitation beruhender Diffusion zu tun haben, und nicht auf Grund gewöhnlicher Beweglichkeitsmessungen abgeschätzt werden können.

Vermerkt sei noch, daß der Schluß über das Überwiegen der monomolekularen Rekombination in organischen Isolatoren mit einer Leitfähigkeit unterhalb 10^{-16} sich unabhängig von dem Absolutwert B der Ionisationsenergie ergibt. Der Schluß beruht auf rein geometrischen Betrachtungen und ist bei beliebigen Werten der Ionisationsenergie gültig.

Auf Grund des Gesagten ergibt sich folgendes vorläufige Bild für die thermische Ionisation und die Rekombination in Isolatoren der betrachteten Art. Die Ionisationsenergie B hat unerwartet niedrige Werte. Sie ist also nicht für die niedrige Ionenkonzentration verantwortlich. Es bleibt anzunehmen, daß die geringe Ionenkonzentration durch eine hohe Wahrscheinlichkeit der monomolekularen Rekombination bedingt ist. Man erhält also das folgende Bild. Das Molekül des festen Isolators besitzt eine hohe Wahrscheinlichkeit, in den thermisch ionisierten Zustand überzugehen; wenn man annimmt, daß z. B. bei Naphthalin die Aktivierungsenergie B^* für den thermischen Ionisationsprozeß nur wenig die Ionisierungsenergie B übertrifft, so ergibt sich, daß jedes Naphthalinmolekül bei Zimmertemperatur rund 100mal in der Sekunde thermisch ionisiert wird¹¹⁾. Aber infolge der hohen Wahrscheinlichkeit monomolekularer Rekombination erfährt das entstandene Ionenpaar nach äußerst kurzer Zeit eine Rückbildung, und es entsteht wieder ein neutrales Molekül. So bleibt die Gleichgewichtskonzentration — trotz der Leichtigkeit der thermischen Ionisation — sehr gering. Wenn auch das Molekül in der Sekunde vielfach ionisiert wird, so verbleibt es dennoch den größten Teil der Zeit im neutralen Zustand, da die Lebensdauer des ionisierten Zustandes um viele Größenordnungen kürzer als die Lebensdauer des neutralen Zustandes ist.

Wir beschränken uns vorläufig auf diese allgemeinen Bemerkungen und diskutieren noch nicht die Ursachen, die den unerwartet geringen Wert von B bedingen, und auch nicht die Abhängigkeit des Ionisationsgrades von der äußeren Feldstärke. Bevor wir die oben skizzierten Vorstellungen näher diskutieren, müssen wir uns überzeugen, ob wirklich der niedrige Wert der Ionisierungsenergie, den wir für organische Isolatoren erhalten haben, der Grundsubstanz selber eigen ist und nicht irgendwelchen leicht ionisierbaren Beimengungen. Außerdem müssen wir uns überzeugen, ob nicht bei den von uns

¹¹⁾ Bei Berechnung der Zahl der ionisierenden Übergänge nach $\frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{B^*}{kT}}$.

untersuchten Erscheinungen eine Stoßionisation vorgelegen hat: im letzteren Fall wären viele der gemachten Schlußfolgerungen unhaltbar. Möglich ist es auch, daß in den obigen Betrachtungen noch ungenügend die Rolle der Ionenbeweglichkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wurde. Wenden wir uns den Versuchen zu, die der Klärung dieser Fragen dienen.

3. Ergänzende Versuche an Naphthalin, Anthracen und Paraffin

Es wäre möglich, daß die von uns gemessene Leitfähigkeit und auch die niedrigen Werte der Ionisierungsenergie B gar nicht dem Naphthalin selber, sondern irgendeiner leicht ionisierbaren Beimengung zugeordnet werden müssen. Wenn das der Fall ist, so muß beim Stromdurchgang eine elektrolytische Zersetzung dieser Beimengung stattfinden; nach Durchgang einer genügend großen Elektrizitätsmenge muß die Menge der Beimengung im Kristall sinken. Also muß auch die Leitfähigkeit des Kristalls sinken oder, im Fall der Entstehung von Sekundärprodukten, sich zumindest verändern. An festem Naphthalin hätte ein solcher Versuch wenig Sinn, denn infolge der geringen Leitfähigkeit ist die Elektrizitätsmenge, die man innerhalb eines erreichbaren Zeitraumes durch den Kristall hindurchschicken kann, zu gering. Außerdem könnte man gegen einen solchen Versuch einwenden, daß vielleicht die Anionen der Beimengung im Kristall unbeweglich sind, und bei der Elektrolyse der Strom nur auf Kosten der Verschiebung der Kationen, z. B. Protonen fließt; da sowohl in metallischen Elektroden wie erst recht auch in Tusche- oder Gelatineelektroden stets genug Protonen enthalten sein können, um die zur Kathode abwandernden Protonen zu ersetzen, wird trotz des Stromdurchganges der Gehalt des Isolators an der Verunreinigung ohne Veränderung bleiben.

Daher prüften wir die Möglichkeit der Entfernung von vermeintlichen Beimengungen durch Elektrolyse nicht an einem Naphthalinkristall, sondern an demselben Naphthalin im geschmolzenen Zustand. Analoge Versuche wurden auch an geschmolzenem reinem Paraffin durchgeführt.

Der am längsten dauernde Elektrolyseversuch an geschmolzenem Naphthalin wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt. Die Schmelze wurde durch Schmelzen eines großen Naphthalineinkristalls hergestellt. Dieser Umstand ist insofern wesentlich, als man bei einem Einkristall einen höheren Reinheitsgrad erwarten kann als bei polykristallinem Material (was auch durch Lumineszenzanalyse bei absichtlicher Einführung einiger Verunreinigungen bestätigt wird). Das Schmelzen erfolgte in einer Platinschale, die beim Elektrolyseversuch als Kathode diente. Als Anode diente ein Stab aus spektralreiner Kohle. Der Stromdurchgang erfolgte bei 90°C und dauerte 7×24 Stunden. Die Stromstärke war $5 \cdot 10^{-7}$ A bei einer Spannung von 1000 V. Da bei 90°C das Naphthalin ziemlich schnell verdampft, befand sich die Anordnung in einem hermetisch verschlossenen evakuierten Glasgefäß, dessen obere Wandungsteile auf etwas mehr als 90°C gehalten wurden.

Trotz eines so langdauernden Stromdurchganges erfolgte keine Veränderung der Leitfähigkeit des geschmolzenen Naphthalins. Wenn die Leitfähigkeit auf irgendwelchen Fremdionen beruhen würde, so wäre dieses Ergebnis nur unter der Annahme verständlich, daß die relative Konzentration der Fremdionen höher als 10^{-5} ist. Eine so hohe Fremdstoffkonzentration ist an sich

schon bei unserem äußerst reinen Naphthalin äußerst unwahrscheinlich. Aber noch entschiedener kann man diese Möglichkeit aus dem Grunde ablehnen, weil bei so hoher Fremdionenkonzentration das flüssige Naphthalin eine hohe Leitfähigkeit hätte haben müssen; eine solche Ionenkonzentration wäre 1000mal höher als die relative Ionenkonzentration des Wassers! Das flüssige Naphthalin hatte aber bei 90° C eine Leitfähigkeit von nur 10^{-10} .

Dieser Versuch beseitigt also den Verdacht, daß bei den Messungen an Naphthalin Fremdionen beteiligt waren, und zeigt, daß bei den Versuchen an Naphthalineinkristallen die Leitfähigkeit des Naphthalins selbst gemessen wurde.

Analoge Versuche wurden auch an geschmolzenem reinen Paraffin durchgeführt. (Die übrigen Versuche an Paraffin sind in § 5 beschrieben.) Der Versuch wurde sowohl in der Apparatur durchgeführt, die für den Naphthalinversuch diente, als auch in einer anderen Apparatur mit Kupferelektroden. Die Temperatur des geschmolzenen Paraffins wurde bei 60° C gehalten. Die maximale Dauer des Stromdurchganges betrug 8 Stunden. Es wurde dabei keine Änderung der Leitfähigkeit infolge des Stromdurchganges festgestellt. Wenn man die durchgegangene Elektrizitätsmenge berücksichtigt, so errechnet sich, daß die Leitfähigkeit nur dann eine Fremdstoffleitfähigkeit hätte sein können, wenn die relative Fremdstoffkonzentration höher als 10^{-8} wäre. Eine solche Konzentration ist mit der geringen Leitfähigkeit des reinen geschmolzenen Paraffins unvereinbar. Da es jedoch beim Paraffin schwerer ist, den Reinheitsgrad zu erreichen, der bei Naphthalineinkristallen erreicht wird, kann man dem Versuch an Paraffin keine so entscheidende Bedeutung beimessen wie dem an Naphthalin.

Die Beobachtungen an geschmolzenen Isolatoren beseitigen auch noch den folgenden Einwand, den man gegen die in Paragraph 2 dargelegte Vorstellung hätte machen können. Vielleicht hat die Ionisierungsenergie B von Naphthalin doch einen viel höheren Wert, als sich bei uns aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt, aber wegen der geringen Ionenbeweglichkeit ist die Mehrzahl der Ionen praktisch immobilisiert, und nur eine begrenzte, der Ionenkonzentration nicht proportionale Anzahl von Ionen nimmt an der Leitfähigkeit teil. So ein Bild erscheint zwar wenig wahrscheinlich, aber man kann doch a priori nicht bestreiten, daß der Kristall — vielleicht dank irgendwelcher Strukturdefekte — eine beschränkte „Durchlässigkeit“ für Ionen hat, und wir beim Messen des Temperaturganges der Leitfähigkeit in Wirklichkeit die Temperaturabhängigkeit dieser „Durchlässigkeit“ messen. Man kann sehr gewichtige Gründe gegen eine solche Hypothese anführen. Aber die entscheidende Widerlegung bietet das Verhalten von geschmolzenen Isolatoren der hier in Frage stehenden Art. Wenn eine solche Begrenzung der „Durchlässigkeit“ für Ionen existierte, so müßte sie beim Schmelzen des Stoffes entfallen. Also müßte man erwarten, daß die Schmelze eine sehr viel steilere Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit aufweist als der feste Stoff, denn wir gingen von der Voraussetzung aus, daß die Ionisationsenergie viel höher sei, als wir aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im festen Zustand schlossen. In Wirklichkeit aber erweist sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei geschmolzenem Naphthalin, Anthracen, Paraffin oder dergleichen als keineswegs steiler denn bei denselben Stoffen im festen Zustand. (Siehe weiter unten.)

Wenden wir uns zur Frage nach der Möglichkeit einer Teilnahme der Stoßionisation. Zur Klärung dieser Frage benutzten wir die Erscheinung der sogenannten „Elektrolumineszenz“. Wie bekannt, geben viele anorganische Ionenkristalle („Kristallphosphore“) ein Leuchten unter der Einwirkung von starken elektrischen Feldern. (Dieses Leuchten ist nicht etwa durch irgendeine vorherige Erregung des Luminophors bedingt.) Die bisher bekannten Tatsachen

deuten darauf hin, daß die Erregung der „Elektrolumineszenz“ auf der erregenden Wirkung der vom Feld beschleunigten freien Elektronen im Kristall beruht. Die Elektrolumineszenz ist also der Stoßionisation analog. Da sowohl Naphthalin als auch Anthracen vorzügliche Lumiphore sind, die leicht mit Ultraviolett sowie mit Kathoden- und sonstigen Korpuskularstrahlen erregbar sind, so müßte unbedingt eine Stoßanregung der Lumineszenz (Elektrolumineszenz) in diesen Stoffen stattfinden, wenn in ihnen beschleunigte Elektronen auftreten. Da das Naphthalin nur unsichtbare, ultraviolette Emission gibt, so haben wir für unsere diesbezüglichen Versuche Anthracen in hochreiner Form gewählt. (Dieses Anthracen wurde dem Verfasser von Herrn E. Clar liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.) Es wurden viele Versuche in der Absicht durchgeführt, das Vorliegen von Elektrolumineszenz bei Anthracen zu beweisen oder zu widerlegen. Ein kleiner Kristall (Flitter) von Anthracen wurde in einen flüssigen Isolator (Paraffinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw.) gebettet und zwischen zwei Elektroden einem hochgespannten Wechselfeld ausgesetzt. Wenn man das Auftreten von Bläschen und Gasentladungen (welche selbstverständlich erregend auf das Anthracen wirken) vermeidet, so tritt keine Elektrolumineszenz beim Anthracen auf. Hierbei steigerten wir die Feldstärke bis 240 000 V/cm. (Bei noch höheren Feldstärken traten Durchbrüche ein.) Wenn bei Feldstärken dieser Höhe eine Stoßionisation im Kristall möglich wäre, so hätte erst recht eine Elektrolumineszenz auftreten sollen. Also gibt es bei Feldern unterhalb 240 000 V/cm keine Stoßionisation. In Paragraph 8 wird ein Versuch beschrieben werden, der noch überzeugender gegen die Teilnahme der Stoßionisation bei den von uns untersuchten Feldstärken und Stoffen spricht.

Die vorstehend beschriebenen Versuche beseitigen die Zweifel an der Richtigkeit der in Paragraph 2 gebrachten Betrachtungen und Berechnungen. Einer detaillierten Ausarbeitung und weiteren Begründung unserer Schlußfolgerungen wenden wir uns noch in Paragraph 9 zu.

4. Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Anthracens von Temperatur und Feldstärke

Unsere Versuche an Anthracen wurden nicht an großen Einkristallen durchgeführt, sondern an kleinen Flittern von 2–3 mm Durchmesser und einigen hundertstel mm Dicke. Diese Flitter stellten sehr reines Anthracen dar, welches dem Verfasser von Herrn E. Clar vor einer Reihe von Jahren freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Wegen der geringen Dicke der Proben sind unsere Versuche an Anthracen nur bei hohen Feldstärken durchgeführt (60 000 V/cm und höher). Alle übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Naphthalin.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, erhielten wir im Bereich 20°–60° C eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. (Bei 130 000 V/cm.)

Aus dem Ausdruck $e^{-\frac{B}{kT}}$ ergibt sich eine Ionisationsenergie $B = 0,75 \text{ eV}$, d. h., ebenso wie bei Naphthalin, ein sehr niedriger Wert.

Zum Unterschied von den Naphthalin-Versuchen, die an großen Einkristallen durchgeführt waren, erfolgten die Versuche an Anthracen unter sehr viel ungünstigeren Bedingungen, denn hier bestand keine Sicherheit, daß in

den Kristallen (Flittern) nicht Risse oder andere Unvollkommenheiten vorhanden waren. Dementsprechend war auch die Reproduzierbarkeit der Anthracen-Versuche sehr viel schlechter. Bei Temperaturen über 50°C wurde manchmal aus unbekannten Gründen eine gewisse Verlangsamung im Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur beobachtet. Infolge ungenügender Reproduzierbarkeit geben diese Versuche keine Möglichkeit zu entscheiden, ob die Größe B von der Feldstärke unabhängig ist, wie das bei Naphthalin der Fall war.

Bei Anthracen beobachteten wir, ebenso wie bei Naphthalin, einen deutlich ausgeprägten Wien-Poole-Effekt. (Zunahme der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken.) An dem Probestück, das der Abb. 6 entspricht, erhielten wir z. B. (bei Zimmertemperatur):

bei 130 000 V/cm eine Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-14}$

bei 220 000 V/cm eine Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-13}$

bei 400 000 V/cm eine Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-12}$.

Inzwischen haben Mette und Pick⁵⁾ Leitfähigkeitsmessungen an Anthracen in einem breiten Temperaturbereich (bis 200°C) durchgeführt. Bei ihren Versuchen wurden große Einkristalle des Anthracens angewandt. Es ergab

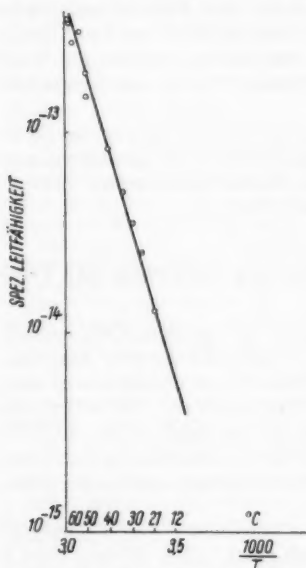


Abb. 6. Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Anthracens von der Temperatur bei der Feldstärke 130 000 V/cm

sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung des Temperaturganges der Leitfähigkeit mit der Exponentialformel. Die Größe B ergab sich zu $0,82\text{ eV}$ (bei Berechnung nach Formel (1)). Die Versuche der genannten Autoren sind bei wesentlich geringerer Feldstärke durchgeführt als unsere (unterhalb 2000 V/cm). Die Abweichung des von diesen Autoren festgestellten B -Wertes ($0,82\text{ eV}$) von dem von uns erhaltenen ($0,75\text{ eV}$) ist zu gering, um hieraus einen Schluß über eine Abnahme von B bei Erhöhung der Feldstärke zu ziehen. Da wir unvollkommene Anthracenkristalle benutzten und nur einen kleinen Temperaturbereich durchgemessen haben, so kann man eher sagen, daß diese Abweichung der B -Werte die Fehlergrenze unserer Messungen nicht überschreitet¹²⁾. Jedenfalls bestätigt sich aber die Tatsache, daß die Ionisationsenergie B auch in Anthracen sehr niedrige Werte hat, die $0,82\text{ eV}$ nicht übersteigen.

Nach den Messungen von Mette und Pick beginnt der Wien-Poole-Effekt in Anthraceneinkristallen schon bei einer Feld-

¹²⁾ Außerdem bezieht sich der B -Wert von Mette und Pick auf die Leitfähigkeit parallel der Spaltebene, während unser B -Wert sich auf die Leitfähigkeit senkrecht dazu bezieht.

stärke um 3000 V/cm. Da unsere Messungen in sehr viel stärkeren Feldern (über 60 000 V/cm) erfolgten, so übersteigt der von uns beobachtete Absolutwert der Leitfähigkeit natürlicherweise um mehr als eine Zehnerpotenz den Leitfähigkeitswert, den man durch Extrapolation der Kurve von Mette und Pick auf Zimmertemperatur erhält. — Vermerkt sei noch, daß die genannten Autoren die gute Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit an verschiedenen Exemplaren von Anthraceneinkristallen betonen, sowie das Fehlen von Polarisationsseffekten und Elektrolyse.

5. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Polystyrol

Es standen uns drei Sorten von Polystyrol verschiedener Herkunft zur Verfügung (zwei technische Produkte und ein Laboratoriumspräparat, das ohne Katalysator polymerisiert war). Bei relativ geringer Feldstärke (8000 V/cm) war die Leitfähigkeit aller dreier Proben von der Größenordnung 10^{-19} . Bei hoher Feldstärke (400 000 V/cm) ergab sich eine mehr als 1000mal größere Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-16} . Die Temperaturabhängigkeit wurde nur an einer Probe, und zwar einem technischen Produkt geprüft. Aus versuchstechnischen Gründen wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nur bei hoher Feldstärke (400 000 V/cm) gemessen. In Abb. 7 sind die Meßergebnisse gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist bei Polystyrol noch flacher als bei Naphthalin und Anthracen. Nach unseren Messungen ergibt sich die Größe B zu nur 0,4 eV.

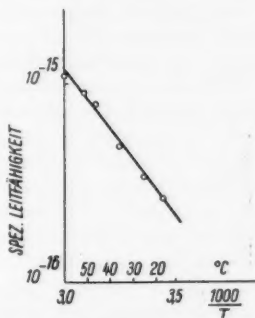


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Polystyrol bei der Feldstärke 400 000 V/cm]

6. Versuche an Paraffin. Veränderung der Leitfähigkeit von Paraffin, Naphthalin und Anthracen beim Schmelzen

Wie bekannt, ist die Untersuchung der Leitfähigkeit von festem Paraffin mit Schwierigkeiten verbunden, da es erstens schwierig ist, eine genügende Reinheit des Probestückes zu garantieren, und zweitens der mikrokristalline Charakter der Proben zusätzliche Schwierigkeiten bei der Deutung der Versuche schafft. Wir prüften verschiedene Muster von festem Paraffin verschiedener Provenienz und verschiedenen Reinheitsgrades, wobei es sich zeigte, daß selbst bei den reinsten Proben, die in schwachen Feldern eine Leitfähigkeit von nicht mehr als 10^{-19} hatten, die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit in starken Feldern durchaus nicht befriedigend war. Im geschmolzenen Zustand jedoch ergaben dieselben Proben eine vorzügliche Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit. Das legt die Vermutung nahe, daß die schlechte Reproduzierbarkeit beim reinsten festen Paraffin weniger in der mangelnden Reinheit als in dem mikrokristallinen Charakter und in der Inhomogenität der Probe begründet ist. Obschon wir Paraffin mit recht gut definiertem Schmelzintervall (51° bis 52° C) benutzten, so deuten doch die Versuche auf die Möglichkeit der Anwesenheit einer viel niedriger schmelzenden Komponente hin. Bei Erhöhung der

Temperatur bis zu 39° – 40° C wurde eine steile, fast sprunghafte Leitfähigkeitszunahme beobachtet, die man wohl durch das Schmelzen der niedrighschmelzenden Komponente erklären könnte. Mit Rücksicht auf diesen Effekt wurden die Messungen entweder bei Temperaturen unterhalb 39° C ausgeführt oder bei so hohen Temperaturen, daß alles Paraffin völlig geschmolzen war. (Von den

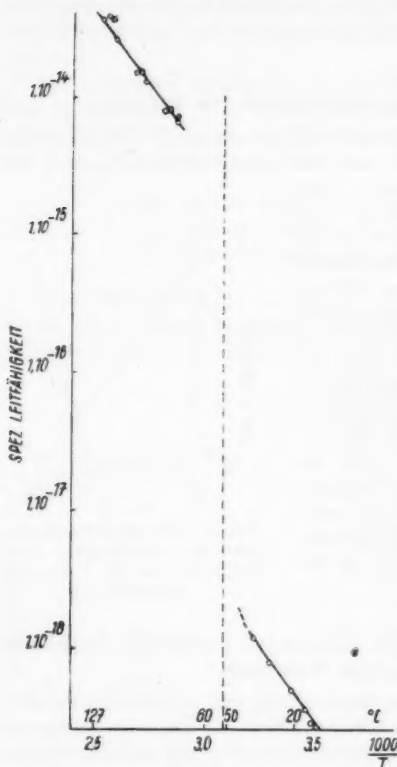


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von festem und geschmolzenem reinsten Paraffin (mit Schmelzintervall 51° – 52° C). (Feldstärke für festes Paraffin – 200000 V/cm, Feldstärke für geschmolzenes Paraffin – 12000 V/cm)

Paraffin die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit desselben in festem und geschmolzenem Zustand gemessen. An festem Paraffin findet er eine etwas steilere Temperaturabhängigkeit als wir, bei geschmolzenem Paraffin ergibt sich eine fast völlige Übereinstimmung in der Neigung der von

diesbezüglichen Beobachtungen anderer Autoren siehe weiter unten.)

In Abb. 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer festen Paraffinprobe (mit Schmelzintervall 51° – 52° C) gezeigt, die eine befriedigende Reproduzierbarkeit ergab (bei einer Feldstärke von 200000 V/cm). In derselben Abbildung ist auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit desselben Paraffins in geschmolzenem Zustand dargestellt (bei einer Feldstärke von 12000 V/cm). In beiden Fällen ergibt sich (bei Berechnung aus dem

Ausdruck $e^{-\frac{B}{kT}}$) ein Wert von $B = 0,55$ eV. Der Absolutwert der Leitfähigkeit steigt beim Schmelzen dieses Paraffins auf mehr als das 1000fache.

Für unsere Fragestellung ist es am wesentlichsten, daß auch bei festem Paraffin eine Ionisationsenergie B von derselben niedrigen Größenordnung herauskommt wie bei den anderen organischen Isolatoren.

Vergleichen wir die Ergebnisse unserer Beobachtungen mit früheren Resultaten, die an Paraffin von anderen Autoren im Zusammenhang mit technischen Isolationsfragen erhalten wurden. So hat Shirow¹³⁾ an technischem

¹³⁾ J. A. Shirow, „Kondensatoren für die Radiotechnik“ (russ.) 1950.

Shirow und der von uns gefundenen Kurve. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich nur in folgendem: bei dem von uns verwendeten Paraffin zeigt sich beim Schmelzen eine sprunghafte Leitfähigkeitserhöhung von mehreren Zehnerpotenzen, bei dem von Shirow verwendeten technischen Paraffin aber erfolgt die Leitfähigkeitserhöhung kontinuierlich und die Leitfähigkeit erfährt eine höchstens 10fache Vergrößerung. Offenbar beruht dies auf einer Verschiedenheit der Untersuchungsobjekte. Tatsächlich, der Absolutwert der Leitfähigkeit des von Shirow untersuchten Paraffins (etwa 10^{-14} bei Zimmertemperatur) zeugt dafür, daß in diesem technischen Produkt Verunreinigungen enthalten waren, die die Leitfähigkeit erhöhten, während wir ein speziell ausgesuchtes Laboratoriumsparaffin verwendeten, welches besonders gereinigt war und (bei Zimmertemperatur und geringer Feldstärke) eine Leitfähigkeit von höchstens 10^{-19} hatte.

Analoge Verschiedenheiten, die durch den Reinheitsgrad bedingt sind, ergeben sich auch bei Naphthalin und Anthracen. So führten noch 1910 Königsberger und Schilling¹⁴⁾ Versuche an verhältnismäßig unreinem polykristallinen Naphthalin und Anthracen aus. (Von der mangelnden Reinheit zeugt der Absolutwert der Leitfähigkeit, der um mehrere Zehnerpotenzen höher liegt, als die Leitfähigkeit derselben Substanzen in Form reiner Einkristalle.) Sie fanden keinen Sprung der Leitfähigkeit beim Schmelzen. Spätere Versuche von Rabinovich¹⁵⁾ sind an reinerem (wenn auch polykristallinem) Naphthalin und Anthracen durchgeführt. (Die von Rabinovich gefundene Leitfähigkeit des geschmolzenen Naphthalins unterscheidet sich fast gar nicht von dem von uns an geschmolzenem reinem Naphthalin gefundenen Wert.) Dementsprechend zeigen die Versuche von Rabinovich schon einen deutlichen Sprung der Leitfähigkeit von Naphthalin und Anthracen beim Schmelzen. Unsere Versuche, die an noch reinerem (und monokristallinem) Naphthalin gemacht wurden, ergeben einen noch größeren Sprung der Leitfähigkeit beim Schmelzen. (Der Sprung entspricht einem Faktor von etwa 10^4 .) Bei der theoretischen Diskussion der uns interessierenden Fragen (in Paragraph 9) kehren wir zu dieser Tatsache zurück.

7. Ergebnisse anderer Autoren über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit fester organischer Isolatoren

Die Versuche von Mette und Pick⁶⁾ an Anthracen sind schon in Paragraph 4 besprochen, und die Ergebnisse von Pick und Wißmann¹⁶⁾ an Naphthalin in Paragraph 1 angeführt.

Versuche, die für unsere Fragestellung wesentlich sind, haben auch Akamatu und Inokuchi¹⁷⁾ durchgeführt. Sie untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Violanthron, Iso-Violanthron und Pyranthron. Ihre Messungen wurden zwar nicht an Einkristallen durchgeführt, da aber durch Pressen der polykristallinen Proben Unabhängigkeiten der Leitfähigkeit vom angewandten Druck erreicht wurde, so kann man die Resultate dieser Autoren als ebenso zuverlässig ansehen wie die an Einkristallen gewonnenen Ergebnisse.

¹⁴⁾ J. Königsberger u. K. Schilling, Ann. Physik **32**, 179 (1910).

¹⁵⁾ A. Rabinovich, Z. physik. Chem. **119**, 79 (1926).

¹⁶⁾ H. Pick u. W. Wißmann, Z. Physik **134**, 566 (1953).

¹⁷⁾ H. Akamatu u. H. Inokuchi, J. chem. Physics **18**, 810 (1950); **20**, 1481 (1952).

Die erwähnten Autoren erhielten gut reproduzierbare Leitfähigkeitswerte für alle genannten Stoffe und eine gute Übereinstimmung des Temperaturganges mit der exponentiellen Formel.

Verwendet man den Ausdruck $e^{-\frac{B}{kT}}$ (und nicht $e^{-\frac{B}{2kT}}$), so ergeben sich folgende Werte für B :

für Violanthron	— 0,39 eV
für Iso-Violanthron	— 0,375 eV
für Pyranthron	— 0,53 eV.

Verwendet man den Ausdruck $e^{-\frac{B}{2kT}}$, so ergibt sich entsprechend: 0,78, 0,75 und 1,06 eV.

Die Absolutwerte der Leitfähigkeit dieser Stoffe bei 15° C ergeben sich zu: $4,3 \cdot 10^{-11}$, $1,7 \cdot 10^{-10}$ und $2,5 \cdot 10^{-16}$.

Für uns ist besonders wesentlich, daß auch bei diesen festen organischen Isolatoren (die man mit einigem Recht auch Halbleiter nennen könnte) die Ionisationsenergie B sehr niedrige Werte hat, die den Werten für Naphthalin, Anthracen, Polystyrol und Paraffin nahestehen. Es besteht kein Zweifel, daß Moleküle derselben Stoffe im freien (gasförmigen) Zustand eine sehr viel höhere Ionisationsenergie aufweisen müßten.

Die genannten Autoren untersuchten auch die Photoleitfähigkeit dieser Stoffe. Sie bestimmten die Abhängigkeit des inneren Photoeffekts von der Wellenlänge und fanden, daß der Schwellenwert der Wellenlänge, bei der der Photoeffekt einsetzt, ungefähr der Größe B entspricht, die sich aus der Tem-

peraturabhängigkeit der Leitfähigkeit mittels des Ausdrucks $e^{-\frac{B}{2kT}}$ errechnet. Die Autoren neigen daher zu der Meinung, daß für die betrachteten Stoffe

man die Größe mittels des Ausdrucks $e^{-\frac{B}{2kT}}$ und nicht $e^{-\frac{B}{kT}}$ berechnen sollte. Dieser Schluß braucht jedoch nicht zwingend zu sein. Erstens sieht man aus den veröffentlichten Daten der Autoren, daß der Photoeffekt schon bei einer kleineren Photoenergie einsetzt, als es der Größe B entspricht, die sich

aus $e^{-\frac{B}{2kT}}$ errechnet. Zweitens aber ergibt sich bei allen anderen bisher untersuchten Halbleitern weder nach dem Experiment noch nach der Theorie (Franck-Condon-Prinzip) eine Übereinstimmung zwischen der Schwellenenergie des Photons, die sich aus der spektralen Abhängigkeit des Photoeffekts errechnet, und der Ionisations- oder Aktivierungsenergie, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit ergibt. Wie bekannt, ist die Schwellenenergie des Photons meist etwa zweimal größer als die Ionisations- bzw. Aktivierungsenergie, die man aus dem Temperaturgang der Dunkelleitfähigkeit erhält. Schließlich darf man auch nicht die in Paragraph 3 angeführte Begründung für den monomolekularen Charakter der Ionenkombination bei organischen Isolatoren außer acht lassen. Wenn, vielleicht, diese Begründung nicht im Falle von Violanthron und Iso-Violanthron anwendbar ist, so ist sie jedenfalls für das Pyranthron gültig, welches eine sehr geringe Leitfähigkeit hat ($2,5 \cdot 10^{-16}$!).

Die photoelektrischen Versuche von Akamatu und Inokuchi stellen somit keine Widerlegung der Anwendbarkeit des Ausdrucks $e^{-\frac{B}{kT}}$ dar, sondern

sie bestätigen dessen Anwendbarkeit. Wir können aus den Versuchen dieser Autoren den Schluß ziehen, daß die Ionisationsenergie bei Violanthron, Iso-Violanthron und Pyranthron nicht die (an sich schon sehr geringen) Werte 0,78, 0,75 und 1,06 hat, sondern die noch geringeren Werte 0,39, 0,375 und 0,53 eV.

8. Beobachtungen über Photoleitfähigkeit an Naphthalineinkristallen und an Anthracen

Diese Beobachtungen stehen nur in indirektem Zusammenhang mit der Zielsetzung vorliegender Arbeit. Am wesentlichsten scheint uns für die Zielsetzung vorliegender Arbeit die Beobachtung zu sein, daß die Photoleitfähigkeit des Naphthalins sehr viel weniger von der Temperatur abhängt als die Dunkelleitfähigkeit. Dies bestätigt einmal mehr, daß die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit hauptsächlich durch die Verstärkung der thermischen Ionenerzeugung und nicht durch eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit bedingt ist. — Außerdem werden hier Versuche beschrieben, die das Fehlen von Stoßionisation bei Naphthalin und Anthracen selbst bei Feldstärken von 800 000 V/cm zeigen.

Die Versuche mit Naphthalin wurden an Einkristallen derselben Provenienz durchgeführt wie die in Paragraph 1 beschriebenen Dunkelleitfähigkeitsversuche. Je nach Fragestellung wurden Kristallproben und Elektroden verschiedener Form und Lage benutzt.

Ein Teil der Versuche wurde mit der Elektrodenanordnung gemacht, die in Abb. 9 dargestellt ist. Zur Verbesserung des Kontaktes zwischen metallischen Elektroden und Kristall wurde Tuschse oder Wasser benutzt. Die Bestrahlung erfolgte von oben mittels einer Niederdruck-Quecksilberlampe aus Quarz, die vorwiegend die Resonanzlinie $253,7\text{ m}\mu$ emittiert. Bei den hier beschriebenen Versuchen machte der Abstand zwischen Lampe und Kristall 7 cm aus. Zur Isolierung der Linie $253,7\text{ m}\mu$ wurde das Schottfilter UG 5 verwendet. Außerdem wurde auch die Wirkung des langwelligen Ultraviolets ($366\text{ m}\mu$) untersucht, wozu die Lampe durch eine Osram-Lampe Hg S 300 ersetzt wurde, welche hauptsächlich die Linie $366\text{ m}\mu$ gibt. Der Kristall befand sich in trockener Luft. Alle Versuche wurden bei einer Potentialdifferenz von 4000 V an den Elektroden ausgeführt.

Bei diesen Versuchen an Naphthalin wurden folgende Resultate erhalten:

1. Eine Bestrahlung mit $366\text{ m}\mu$ gibt überhaupt keine Vergrößerung des Stromes im Vergleich zum Dunkelstrom¹⁸⁾.
2. Bei Bestrahlung mit $253,7\text{ m}\mu$ steigt der Strom um 15% im Vergleich zum Dunkelstrom¹⁹⁾.

¹⁸⁾ Die Dunkelleitfähigkeit setzte sich bei diesen Versuchen aus der Volumen- und Oberflächenleitfähigkeit zusammen. Wenn wir hier von Dunkelleitfähigkeit sprechen, so dürfen wir sie nicht mit der Leitfähigkeit identifizieren, von der in Paragraph 1 die Rede war, denn dort haben wir — zumindest bei einem Teil der Versuche — völlig die Oberflächenleitfähigkeit ausgeschaltet und bestimmten nur die wirkliche Volumenleitfähigkeit.

¹⁹⁾ Vgl. vorangehende Fußnote.

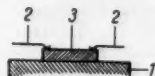


Abb. 9. Lage des Probestücks und der Elektroden bei Photoleitfähigkeitsversuchen an Naphthalin mit gewöhnlicher, frontaler Anstrahlung. 1. Bernstein. 2. Metallelektroden. 3. Probestück (aus einem Naphthalin-Einkristall herausgeschliffen)

3. Ein äußerer photoelektrischer Effekt an den Elektroden trat (bei Bestrahlung mit $253,7 \text{ m}\mu$) nicht auf und konnte somit die angegebenen Resultate nicht verfälschen.

4. Wenn über dem Kristall eine undurchsichtige Platte so angebracht wurde, daß das Ultraviolett nur einen Teil der Kristalloberfläche zwischen den Elektroden treffen konnte, so zeigte sich, daß die Leitfähigkeit des unbestrahlten Teils keine Erhöhung infolge Bestrahlung der anliegenden Teile mit der Linie $253,7$ erfuhr.

5. Bei Bestrahlung mit der vollen Strahlung der Quarz-Hg-Niederdrucklampe (ohne Filter, die die extrem kurzwellige Strahlung abschneiden) betrug die Stromerhöhung 100% des Dunkelstroms (nach Abziehen des äußeren

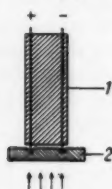


Abb. 10. Lage des Probestücks und der Elektroden bei Prüfung der Wirkung einer Bestrahlung auf die Leitfähigkeit nichtbestrahlter Teile des Kristalls (Naphthalin). 1. Elektrodenschalter aus Bernstein. 2. Probestück (aus einem Naphthalin-Einkristall herausgeschliffen)

Photoeffektes an den Elektroden und in der Luft). In dieser 100proz. Stromerhöhung kann aber der äußere photoelektrische Effekt am Naphthalin selbst enthalten sein, d. h. der Strom, der über der Kristalloberfläche, auf Kosten derjenigen Elektronen fließt, die durch die kurzwellige Strahlung aus dem Kristall herausgeworfen werden.

Ferner prüften wir, ob bei Bestrahlung mit der vollen Hg-Strahlung nicht doch eine erhöhte Leitfähigkeit der unbestrahlten Kristallpartien eintritt. (Es sei erinnert, daß bei Bestrahlung mit $253,7 \text{ m}\mu$ ein solcher Effekt nicht stattfand.) Es wurde die in Abb. 10 skizzierte Anordnung benutzt. Wie man aus dem Bild sieht, gelangte hier das Ultraviolett überhaupt nicht zu dem zwischen den Elektroden liegenden Teil des Kristalls. Dementsprechend trat gar keine Stromvergrößerung auf, wenn die Bestrahlung nur mit der Linie $253,7 \text{ m}\mu$ erfolgte. (Vgl. Versuch Nr. 4 der vorangehenden Versuchsserie.)

Aber ein ganz anderes Resultat ergab sich, wenn das Filter UG 5 zwischen Lampe und Kristall fehlte, d. h. wenn die untere Partie des Kristalls der vollen

Hg-Strahlung ausgesetzt war (einschließlich des kürzesten vom Quarz durchgelassenen Ultravioletts). Es war unschwer festzustellen, daß dieser Effekt nicht auf einer Wanderung der vom Ultraviolett erzeugten Ionen durch den Kristall hindurch, sondern auf deren Wanderung auf der unbestrahlten Kristalloberfläche um den Kristall herum beruhte. Der Effekt war nämlich um so größer, je größerer Teil der Kristalloberfläche vom kurzwelligen Ultraviolett getroffen wurde. Wenn außer der unteren Fläche des Kristalls auch seine Seitenflächen bestrahlt wurden, so war der Effekt wesentlich stärker, als wenn nur die untere Fläche oder nur ein Teil derselben bestrahlt wurde. Die auf der bestrahlten Oberfläche entstandenen Ionen vermögen offenbar, über die unbestrahlten Teile der Oberfläche hinwegzuwandern und so einen photoelektrischen Strom zu unterhalten, der nicht auf dem kürzesten Wege zwischen den Elektroden fließt, sondern um den Kristall herum²⁰). Die Stärke des Effekts scheint von der Reinheit und dem Zustand

²⁰ Der Effekt beruhte nicht auf der Wanderung von Ionen in Luft; diese Ionen wurden durch metallische (in Abb. 8 nicht eingezeichnete) Schirme abgefangen.

der Oberfläche abzuhängen. Der stärkste Effekt ergab sich bei den am wenigsten sorgfältig gereinigten Probestücken. Eine sorgfältige Reinigung mit besonders reinem Benzol verringerte den Effekt. Es ist verständlich, daß der Effekt nur bei Einwirkung des kürzestwelligen Quarzultraviolets auftritt, denn nur dieses kann sowohl starke Ionisation als auch photochemische Veränderungen hervorrufen. Als wandernde Ionen können die langlebigen Produkte der photochemischen Zersetzung fungieren, um so mehr als die Versuche in Anwesenheit von Luft erfolgten. Im Zusammenhang hiermit muß auf den von Vartanjan²¹) festgestellten Einfluß von anwesendem Sauerstoff auf die Leitfähigkeit des Anthracens bei Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett hingewiesen werden²²).

Es sei noch ein Versuch beschrieben, der der Frage gewidmet ist, ob es nicht eine Wanderung von Ionen durch den unbestrahlten Teil des Kristalls gibt, wenn das angelegte Feld sehr stark ist. In Abb. 11 ist die Anordnung der Elektroden gezeigt. Die untere Elektrode ist ein auf die Kristalloberfläche aufgebrachtcs Tuschestrich-Netz. Die Bestrahlung erfolgte von unten, durch diese Netzelektrode hindurch. Die Kristalldicke war 0,3 mm, die Feldstärke 60 000 V/cm.

Weder bei Bestrahlung mit 366 μ , noch bei Bestrahlung mit der ungefilterten Hg-Quarz-Niederdrucklampe (Linie 253,7 μ plus kurzwelliges Ultraviolett) konnte irgendein Photostrom bei dieser Elektrodenanordnung beobachtet werden. Bemerkt sei, daß die Linie 366 μ fähig ist, die ganze Kristalldicke zu durchdringen, die Linie 253,7 μ aber (und erst recht das kürzestwellige Ultraviolett) völlig in den unteren Schichten des Kristalls absorbiert wird und die obere Elektrode nicht erreicht. Der Versuch bestätigt also das völlige Fehlen eines Photoeffekts in Naphthalin bei Einstrahlung der Linie 366 μ , außerdem zeigt er aber, daß bei einer Feldstärke von 60 000 V/cm keine Wanderung von Photoionen durch den unbestrahlten Teil des Kristalls stattfindet. (Eine solche Wanderung kann nur auf der Kristalloberfläche stattfinden, wie der in Abb. 9 dargestellte Versuch gezeigt hat.)

Anthracen stand uns zwar in sehr reinem Zustand, jedoch nicht als großer Einkristall, sondern in Form von kleinen Flittern zur Verfügung. Ob diese Flitter Einkristalle darstellten, war zweifelhaft. Wir haben daher an Anthracen nur die folgenden zwei Versuche durchgeführt²³).

Der erste Versuch war ganz analog dem eben beschriebenen Versuch an Naphthalin (Abb. 11). Die

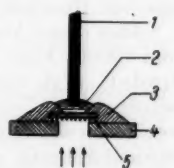


Abb. 11. Lage des Probestücks und der Elektroden bei Versuchen über Photoleitfähigkeit in starken Feldern (60 000 bis 800 000 V/cm). 1. Metallelektrode. 2. Quacksilber. 3. Paraffin. 4. Metallplatte (Elektrode). 5. Probestück (Naphthalin oder Anthracen) mit einem auf die untere Seite aufgetragenen Netz aus Tusche-Strichen

²¹) A. T. Vartanjan, Doklady 71, 641 (1950).

²²) Vgl. hierzu die inzwischen erschienene Arbeit von L. E. Lyons [J. chem Physics 23, 220 (1955)] über die Rolle der Oberflächen-Photoleitfähigkeit.

²³) Wegen der Photoleitfähigkeit des Anthracens sei, außer auf die schon zitierten Arbeiten von Vartanjan und von Lyons noch auf die ältere Arbeit von M. Volmer [Ann. Physik 40, 775 (1913)], sowie auf die neueren Arbeiten von N. S. Bayliss [Rev. Pure Appl. Chem. 1, 64 (1951)], von D. J. Carswell [J. chem. Physics 21, 1890 (1953)] und von H. J. Zinszer [Z. Naturforsch. 11a, 306 (1956)] verwiesen.

Dieke des Anthracen-Kriställchens war nur $5 \cdot 10^{-3}$ cm. Daher konnten wir hier die Feldstärke bis 800 000 V/cm steigern. Die Bestrahlung erfolgte wieder sowohl mit der Linie 366 $m\mu$, wie auch mit der Linie 253,7 $m\mu$, wie auch mit der vollen ungefilterten Strahlung der Quarz-Hg-Niederdrucklampe (Linie 253,7 $m\mu$ plus kürzestwelliges Quarzultraviolett). Im Gegensatz zu Naphthalin absorbiert Anthracen sehr stark auch die Linie 366 $m\mu$, so daß auch dieses langwellige Ultraviolett den Kristall praktisch nicht durchdringen konnte (wovon wir uns durch einen besonderen Versuch auch überzeugen). Somit konnte keine der angewandten Ultraviolett-Arten bis zur oberen Elektrode durchdringen. Dementsprechend beobachteten wir keinerlei Photoströme, obschon die Feldstärke bis 800 000 V/cm gesteigert wurde²⁴). Nur bei Bestrahlung mit kürzestwelligem Quarzultraviolett beobachteten wir (bei einer Feldstärke von 800 000 V/cm) eine Verdoppelung der Stromstärke im Vergleich zum Dunkelstrom. Dieser Effekt bedeutet jedoch keineswegs, daß hier eine Wanderung der Photoionen durch den unbestrahlten Teil des Kristalls begonnen hat. Der Effekt erklärt sich nämlich einfach dadurch, daß bei kürzestwelliger Quarzultraviolett-Bestrahlung die ganze untere Oberfläche des Kristalls gut leitfähig wird. Dies kommt einer Vergrößerung der Fläche der unteren Elektrode (die aus Tusche-Strichen bestand) gleich, und infolge der Vergrößerung der Elektrodenfläche vergrößert sich naturgemäß auch der (Dunkel-)Strom durch den Kristall. Der Versuch ergibt also ein Resultat, das dem an Naphthalin gewonnenen analog ist.

Aber dieser Versuch bestätigt auch, daß trotz einer angelegten Feldstärke von 800 000 V/cm im Anthracen immer noch keine Stoßionisation stattfindet. (Vgl. Paragraph 3.) Wenn eine Stoßionisation vorliegen würde, so würde die im unteren Kristallteil durch UV-Wirkung ausgelöste Erzeugung von Ionen sich schnell auf den oberen Kristallteil ausbreiten, wodurch die dem Stromdurchgang entgegenwirkende Raumladung zusammenbrechen würde, so daß wir das Auftreten eines Photostromes hätten beobachten müssen.

Wie schon eingangs vermerkt, verglichen wir die Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit eines Naphthalineinkristalls mit der Temperaturabhängigkeit seiner Dunkelleitfähigkeit. Dabei wurde die in Abb. 2 gezeigte Elektrodenanordnung benutzt. Die Bestrahlung erfolgte von unten mit der Linie 253,7 $m\mu$. Während bei Zimmertemperatur eine solche Bestrahlung einen Photostrom von 15% des Dunkelstromes ergab, hob sich der Photostrom bei 60° C praktisch überhaupt nicht vom Dunkelstrom ab. Das zeigt, daß der Photostrom sehr viel flacher mit der Temperatur ansteigt als die Dunkelleitfähigkeit.

9. Endgültige Schlüsse über die Natur der Erzeugung und Rekombination thermisch entstehender Ionen in festen organischen Isolatoren

Auf Grund des Vorangehenden kann man an folgenden Tatsachen und Schlüssen festhalten:

1. Bei der thermischen Zerlegung eines Moleküls in zwei Ionen ist die Wahrscheinlichkeit der Rekombination dieser zwei Ionen miteinander viel größer als die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination mit irgendeinem der anderen Ionen. (Überwiegen der „monomolekularen“ Rekombination.) Dies gilt aber

²⁴) Unabhängig von der Feldrichtung.

nur für feste organische Isolatoren mit sehr geringer spezifischer Leitfähigkeit (z. B. 10^{-15} und weniger).

2. Daher ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit solcher Stoffe darstellbar durch die Formel

$$\kappa = \kappa_0 = e^{-\frac{B}{kT}} \quad (14)$$

ohne den Faktor 2 vor kT . Hier bedeutet B keine Aktivierungsenergie, sondern eine Ionisierungsenergie, d. h. die freie Energie-Differenz zwischen dem ionisierten und neutralen Zustand.

3. Das Experiment zeigt, daß die Größe B sehr kleine Werte hat, und zwar selbst in dem Fall, daß man nicht nach Formel (14) rechnet, sondern nach einer analogen Formel mit dem Faktor 2 vor kT . Die Formel (14) liefert noch zweimal kleinere Werte der Ionisationsenergie B von der Größenordnung einiger Zehntel Volt, d. h. um mehr als eine Zehnerpotenz weniger als die Ionisationsenergie derselben Moleküle im freien (gasförmigen) Zustand. Dieser Umstand verdient eine besondere Beachtung und erfordert eine besondere Erklärung. (Betont sei nochmals, daß gemäß unseren Versuchen hieran nicht etwa Fremdstoffe mit geringer Ionisationsenergie beteiligt sind.)

4. Bei allen untersuchten festen organischen Isolatoren ist stark der „Wien-Poole-Effekt“ ausgeprägt, d. h. die Zunahme der Leitfähigkeit in starken Feldern. Diese Zunahme beruht nicht auf Stoßionisation (wie spezielle Versuche an Naphthalin und Anthracen gezeigt haben).

5. Die Ionisierungsenergie B erweist sich, wenigstens bei Naphthalin, als unabhängig von der Feldstärke.

Bevor wir uns einer Präzisierung dieser Schlüsse und einer Klärung der noch offen gebliebenen Fragen zuwenden, wollen wir erst ein anschauliches Bild des Verhaltens eines Moleküls und der aus ihm entstandenen Ionen in der Zeit entwerfen. Da die Ionisationsenergie geringe Werte hat, so muß auch die Aktivierungsenergie B^* des Ionisationsprozesses gering sein (s. Paragraph 13).

Die Wahrscheinlichkeit $z_1 \cdot e^{-\frac{B^*}{kT}}$ für einen Übergang des Moleküls in den ionisierten Zustand muß also so groß sein, daß das Molekül in der Sekunde

vielfach ionisiert wird. Aber infolge der hohen Wahrscheinlichkeit $z_2 \cdot e^{-\frac{B^{**}}{kT}}$ der Rückreaktion (Rekombination) vereinigt sich das entstandene Ionenpaar nach einer äußerst kurzen Zeit τ_i und bildet wieder ein neutrales Molekül. Wenn man die mittlere Lebensdauer des Moleküls im neutralen Zustand mit τ_n bezeichnet, so ist das Verhältnis $\frac{\tau_i}{\tau_n}$ gleich dem Verhältnis der Zahl der ionisierten Moleküle zur Zahl der neutralen, d. h. der „relativen“ Ionenkonzentration c_r :

$$\frac{\tau_i}{\tau_n} = \frac{z_1 \cdot e^{-\frac{B^*}{kT}}}{z_2 \cdot e^{-\frac{B^{**}}{kT}}} = \frac{z_1}{z_2} \cdot e^{-\frac{B}{kT}} = c_r. \quad (15)$$

Da $\tau_i \ll \tau_n$, so verbringt das Molekül den weitaus größten Teil der Zeit im neutralen Zustand; aber dennoch geht es in der Sekunde vielfach in den ionisierten Zustand über, um jedesmal rasch wieder in den neutralen Zustand zurückzukehren. Die Rekombination erfolgt in den meisten Fällen noch bevor

die Ionen des Ionenpaares Zeit hatten, auseinanderzugehen. So erhalten wir die Vorstellung von vielfach entstehenden und wieder verschwindenden Ionenpaaren. Nennen wir sie „kurzlebige Ionenpaare“.

Nun wenden wir uns den folgenden drei ungeklärten Fragen zu:

I. Warum hat die Ionisationsenergie B in der kondensierten Phase abnorm geringe Werte?

II. Was ist die Ursache für den Wien-Poole-Effekt (Zunahme der Leitfähigkeit bei hoher Feldstärke)?

III. Warum hängt die Ionisationsenergie B von festem Naphthalin nicht von der Feldstärke ab?

Die Situation wird auf Grund folgender einfacher Überlegung klar.

Bezeichnen wir den Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen mit r . Wenn eine thermische Ionisation erfolgt, und das Molekül ein Elektron (oder

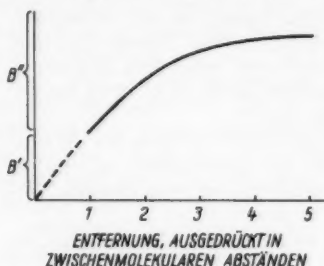


Abb. 12. Die ausgezogene Kurve zeigt die Coulombsche Energie, die zur Entfernung eines Ions vom Anti-Ion um 2, 3, 4 oder 5 zwischenmolekulare Abstände nötig ist. B' -Energie, die zur Bildung eines „Ionenpaares“ nötig ist. (Bei Naphthalin: $B' = 0,7 \text{ eV}$ und $B'' \approx 1,3 \text{ eV}$)

Proton) an das benachbarte Molekül abgibt (d. h. wenn ein „Ionenpaar“ entsteht), steigt die potentielle Energie um irgendeinen Betrag B' , der die Bildungsenergie des Ionenpaares darstellt (s. Abb. 12). Um das Elektron (oder Proton) vom Nachbarmolekül auf irgendein unendlich entferntes Molekül zu verlagern und ein Paar voneinander unabhängiger Ionen zu bekommen, die am Leitungsvorgang teilnehmen können, muß man eine gewisse zusätzliche Energie B'' zur Überwindung des zwischen den beiden Ionen wirkenden Coulombschen Feldes aufwenden. Diese Energie kann man nach dem Coulombschen Gesetz abschätzen. Sie ist

$$B'' = \frac{e^2}{Dr}$$

(wo D — Dielektrizitätskonstante des Mediums und e — Elementarladung). Schätzen wir den numerischen Wert dieser zusätzlichen Energie ab, indem wir für den Abstand zwischen den beiden Ionen des Ionenpaares (d. h. für den Abstand r zwischen zwei benachbarten Molekülen) irgendeinen plausiblen Wert einsetzen, z. B. $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Bei $D = 2,5$ ergibt sich, daß man zur Entfernung des Elektrons (oder Protons) vom Nachbarmolekül in die Unendlichkeit eine Energie $B'' \approx 1,3 \text{ eV}$ braucht. Dies ist ein sehr beträchtlicher Wert, der sogar den B -Wert übersteigt, den wir aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit fanden und „Ionisierungsenergie“ nannten.

Wir müssen jetzt den Begriff „Ionisierungsenergie“ präzisieren. Wir haben gesehen, daß die Energie, die für den ersten Ionisationsschritt erforderlich ist, d. h. für den Übergang des Elektrons (oder Protons) vom dissoziierenden Molekül auf das Nachbarmolekül, durchaus nicht den Löwenanteil der gesamten Ionisationsenergie ausmacht, sondern nur einen bescheidenen Teil (etwa ein Drittel) derselben. Wir werden sehen, daß die Größe B , die bei Naphthalin gleich $0,7 \text{ eV}$ ist und die wir bisher als „Ionisierungsenergie“ interpretierten, in Wirklichkeit nur die Energie der Bildung eines Ionenpaares darstellt

(d. h. die Energie, die beim Übergang eines Elektrons oder Protons von dem dissoziierenden Molekül auf das Nachbarmolekül aufgewendet wird). Für Naphthalin erhält man die folgenden numerischen Werte:

Energie B' , die zur Bildung eines Ionenpaares notwendig ist	0,7 eV
Energie B'' , die notwendig ist, um die beiden Ionen unendlich weit auseinanderzuführen	1,3 eV
Volle Ionisationsenergie	2 eV.

Ein Wert von 2 eV für die Ionisationsenergie des Naphthalinmoleküls im Kristall ist völlig vereinbar mit den Ionisationsenergie-Werten, welche für Moleküle ähnlicher Art im freien (gasförmigen) Zustand beobachtet werden; da die Ionisationsenergie in der kondensierten Phase gegenüber der Ionisationsenergie des freien Moleküls um den Faktor D (Dielektrizitätskonstante) herabgesetzt ist²⁵⁾, so erhalten wir (bei $D = 2,5$) für das freie Molekül eine Ionisationsenergie von $2 \cdot 2,5 = 5$ eV. Dieser Wert unterscheidet sich nicht mehr viel von den wirklich gemessenen Ionisationsenergiewerten freier Moleküle vom Typ des Naphthalins. Man kann plausible r -Werte zugrunde legen, die eine noch bessere Übereinstimmung ergeben würden.

Wenn also die Größe B nicht die volle Ionisierungsenergie darstellt, sondern nur die Energie der Bildung eines Ionenpaares, so ist klar, warum B bei den uns interessierenden Stoffen so niedrige Werte hat. Alle Überlegungen und Rechnungen in Paragraph 2 beruhen im Grunde genommen auf der stillschweigenden Voraussetzung, daß B die Energie der Ionenpaarbildung (und nicht die volle Ionisationsenergie) darstellt. Wenn man diese Voraussetzung nicht anerkennen wollte, so wäre die von uns gegebene Begründung des monomolekularen Rekombinationscharakters ungenügend. In Paragraph 2 wurde diese Voraussetzung nur deswegen nicht erwähnt, weil dort überhaupt noch kein Unterschied zwischen Ionisationsenergie und Ionenpaarbildungsenergie gemacht wurde.

Es ist leicht einzusehen, warum in die experimentelle Größe B nur die Ionenpaarbildungsenergie und nicht die volle Ionisationsenergie eingeht. Der Übergang des Elektrons (oder Protons) vom „Nachbarmolekül“ auf das nächste, entferntere Molekül und erst recht die weiteren Übergänge auf noch weiter entfernte Moleküle sind nicht mehr durch hohe energetische Schwellen erschwert. Die Zunahme der Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge mit der Temperatur ist daher so flach, daß diese Zunahme neben der Zunahme der Zahl der Ionenpaare praktisch unbeobachtbar ist. (Hinzu kommt, daß an diesen weiteren Übergängen weit mehr Freiheitsgrade beteiligt sein können als an der Bildung des Ionenpaares.)

Hierdurch wird auch das Vorliegen des Wien-Poole-Effektes erklärt. Schon früher wurde (in den Arbeiten von Joffe, Frenkel und anderen Forschern²⁶⁾) unterstrichen, daß durch das Anlegen eines starken elektrischen

²⁵⁾ Zwischen den Ionen des „Ionenpaares“, sowie zwischen den „auseinandergeführten“ Ionen, wirkt ein elektrisches Feld („inneres Feld“), welches die zwischen den Ionen wirkenden Moleküle polarisiert. Diese Polarisation ist der bei der Ionisation erfolgten Ladungsverschiebung entgegengesetzt, d. h. die Polarisation vermindert die Ionisationsenergie. Letztere wird mindestens um einen Faktor vermindert, der gleich der Dielektrizitätskonstante des Mediums ist.

²⁶⁾ A. W. Joffe u. A. F. Joffe, J. exp. techn. Phys. 9, 1428 (1939); J. I. Frenkel, J. exp. techn. Phys. 8, 1292 (1938); 23, 619 (1952).

Feldes der Ionisationsgrad gesteigert werden muß, und daß dieser Effekt höchstwahrscheinlich auf der Verringerung der Potentialschwellen (bzw. der Energiedifferenz zwischen ionisiertem und nichtionisiertem Zustand) durch das angelegte Feld beruht. Diese Deutung stößt jedoch auf gewisse Schwierigkeiten, wenn man an der Auffassung festhält, daß die Ionisation einem Übergang des Elektrons auf ein benachbartes Molekül gleichkommt. Der Abstand zwischen benachbarten Molekülen ist von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-7} cm, und die vom äußeren Feld stammende Potentialdifferenz auf einem so kurzen Abstand kann nicht höher als etwa 10^{-2} Volt ($10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}} \cdot 10^{-7} \text{ cm}$) sein.

Selbst wenn man berücksichtigt, daß die Ionisationsenergie in der kondensierten Phase um den Faktor D (Dielektrizitätskonstante) herabgesetzt ist, so wird diese Schwierigkeit nicht beseitigt, um so mehr, als der Poole-Effekt schon bei Feldstärken von nur etwa $10^3 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ bemerkbar wird. Aber diese Schwierigkeit entfällt, wenn man sich vorstellt, daß das äußere Feld nicht die Bildungsenergie des Ionenpaares (also nicht Größe B') herabsetzt, sondern nur die Größe B'' , d. h. die Energie, die man braucht, um das Anion und Kation in die Unendlichkeit auseinanderzuführen. Da diese letztere Energie nicht auf eine kleine Strecke von der Größenordnung 10^{-8} cm räumlich konzentriert, sondern über eine um Zehnerpotenzen größere Strecke „verschmiert“ ist, so erweist sich die Potentialdifferenz des äußeren Feldes auf so großen Streckenabschnitten als durchaus vergleichbar mit der Energie B'' . Daher muß die Energie B'' eine merkliche Verminderung beim Anlegen eines hochgespannten äußeren Feldes erfahren.

Da das äußere Feld nur die Größe B'' , aber nicht die Größe B' (welche der experimentellen Größe B gleich ist) herabsetzt, so ist verständlich, warum wir keine Änderung von B in starken Feldern beobachten. — Es sei jedoch bemerkt, daß die Unabhängigkeit der Größe B von der Feldstärke in experimenteller Hinsicht noch nicht genügend sichergestellt ist. Vielleicht existiert eine solche Abhängigkeit doch noch, wenn nicht bei Naphthalin, so bei den anderen hier betrachteten Stoffen. Die oben dargestellte Vorstellung gibt zwar die Möglichkeit, die Unabhängigkeit der Größe B von der Feldstärke zu verstehen, schließt aber keineswegs aus, daß bei manchen Stoffen B doch von der Feldstärke abhängig ist. Zur Klärung dieser Frage in jedem Einzelfall müßte man konkrete Unterlagen über die sterischen Verhältnisse bei der Bildung eines Ionenpaares haben.

Wenn wir vom „Abstand“ r zwischen zwei benachbarten Molekülen sprechen und ihn mit dem Abstand zwischen Kation und Anion identifizieren, so lassen wir damit eine beträchtliche Ungenauigkeit zu. Erstens ist der „Abstand“ zwischen zwei großen Molekülen im Kristall überhaupt keine unbedingt definierte Größe; ihr kommt ein genau definierter Wert nur dann zu, wenn man sich einigt, vom Abstand welcher Punkte der Moleküle die Rede ist. Zweitens aber kann der Abstand zwischen den Ladungen des Anions und des Kations eines Ionenpaares wesentlich kleiner sein als der Abstand zwischen den analogen Punkten zweier benachbarter Moleküle, denn zwischen den Ladungen wirken Anziehungskräfte. Aber für unsere Argumentation kommt es nur darauf an, daß der Abstand zwischen den „benachbarten“ Ladungen nicht größer sein kann als der Wert ($5 \cdot 10^{-8}$ cm), den wir benutzen.

Die Vorstellung, zu der uns die Analyse des Verhaltens fester organischer Isolatoren führt, hat große Ähnlichkeit mit Anschauungen Bjerrums²⁷⁾ und Onsagers²⁸⁾ über den Ionisationsmechanismus in schwachen Elektrolyten: Der Bjerrum-Onsagerschen Theorie liegt die Vorstellung von „präassoziierten“ Ionen, also Ionenpaaren zugrunde. Plumley²⁹⁾ und Pao³⁰⁾ kamen auf Grund ihrer Versuche an flüssigen organischen Isolatoren zu analogen Schlüssen. Alle diese Autoren richteten ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Abhängigkeit der Stromstärke von der Feldstärke (Wien-Poole-Effekt). Die von ihnen angeführten Tatsachen sprechen ebenso wie unsere Beobachtungen gegen die maßgebende Teilnahme der „kalten Emission“ der Elektroden und der Stoßionisation an diesem Effekt, sowie auch gegen die Teilnahme von Fremdionen in der Leitfähigkeit genügend gereinigter flüssiger Isolatoren. Wir traten an das Problem vorwiegend von einer anderen Seite heran, indem wir vor allem den ersten Schritt der thermischen Ionisation betrachteten, was uns zu dem Schluß vom vorwiegend monomolekularen Charakter der Rekombination und von der Existenz „kurzlebiger Ionenpaare“ in festen organischen Isolatoren führte. Die Analogie der Effekte in flüssigen und in festen organischen Dielektrika ist zwar nur begrenzt. Aber viele analoge Beobachtungen und Schlußfolgerungen, die einerseits an flüssigen und andererseits an festen Isolatoren gewonnen sind, bilden doch eine wesentliche gegenseitige Stütze. — Wenden wir uns nun den Unterschieden im Verhalten ein und desselben Isolators im festen und im geschmolzenen Zustand zu.

Wie schon in Paragraph 6 vermerkt, beobachteten wir beim Schmelzen eines Naphthalineinkristalls sowie beim Schmelzen von extrem reinem Anthracen oder Paraffin eine sprungartige Erhöhung der Leitfähigkeit. (Bei Naphthalin etwa aufs 10^4 fache, bei Paraffin etwa aufs 10^3 fache). Aber die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erfährt beim Schmelzen keine wesentliche sprunghafte Veränderung. Vom Standpunkt der oben dargelegten Vorstellungen ist es nicht schwer, dieses Verhalten zu verstehen. Die Bildungsenergie eines „kurzlebigen Ionenpaares“ (d. h. die Größe B) kann sich beim Schmelzen nur wenig ändern. Daher erfährt auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit keine wesentliche Veränderung. Aber die Beweglichkeit der Ionen und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Kation und das Anion eines Ionenpaares weit auseinandergehen und zu „freien“ Ionen werden, muß in einer Flüssigkeit um Zehnerpotenzen größer sein als im festen Stoff. Daher erfährt die Leitfähigkeit der hier betrachteten Isolatoren beim Schmelzen eine sprunghafte Vergrößerung.

Versuchen wir die Größenordnung der Gleichgewichtskonzentration der „kurzlebigen Ionenpaare“ sowie der „freien“ Ionen und auch die Größenordnung der Ionenbeweglichkeit abzuschätzen. Es sei von vornherein betont, daß die Konzentration der „freien“ Ionen keine ohne weiteres definierte Größe ist, denn sie erhält eine strenge physikalische Bedeutung erst dann, wenn man verabredet, was unter einem „freien“ Ion verstanden werden soll. Ein Ion, das einem Ionenpaar entstammt, ist in verschiedenem Maße „frei“, je nachdem, wie weit es sich vom entgegengesetzt geladenen Ion entfernt hat. Dieselbe

²⁷⁾ N. Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Selskab., Math.-fys. medd. 7, 9 (1926).

²⁸⁾ L. Onsager, J. chem. Physics 2, 599 (1934).

²⁹⁾ H. J. Plumley, Physic. Rev. 59, 200 (1941).

³⁰⁾ C. S. Pao, Physic. Rev. 64, 60 (1943).

Unbestimmtheit gilt auch für den Begriff „Beweglichkeit“. Die Wahrscheinlichkeit des Auseinanderfallens der Ionenpaare in „freie“ Ionen und die Beweglichkeit der Ionen sind zwei miteinander verknüpfte Größen. Aber das Produkt der Wahrscheinlichkeit f für das Vorfinden eines Ions des Ionenpaares im „freien“ Zustand mit der „Beweglichkeit“ v hat wohl einen physikalischen Sinn, unabhängig von speziellen Bedingungen. Dieses Produkt ($f \cdot v$) drückt aus die mittlere Verschiebung der Ionen von ihren Plätzen in den Ionenpaaren in Richtung zu den Elektroden pro Einheit der Zeit und der Feldstärke.

Führen wir die Rechnung für Naphthalin aus. Da die Bildungsenergie des Ionenpaares $B = 0,7 \text{ eV}$ ist, so ist die relative Konzentration der Ionenpaare (gemäß (15))

$$c_r = \frac{z_1}{z_2} \cdot e^{\frac{0,7}{T}}. \quad (16)$$

Mangels anderer Unterlagen setzen wir versuchsweise $\frac{z_1}{z_2} \approx 1$. Dann erhalten wir als relative Konzentration der Ionenpaare:

$$c_r \approx 10^{-12}. \quad (17)$$

In der üblichen Formel, die die Leitfähigkeit κ mit der räumlichen Ionenkonzentration c_p und der Ionenbeweglichkeit v verknüpft,

$$\kappa = c_p \cdot v \cdot e = N \cdot c_r \cdot v \cdot e \quad (18)$$

(wo N — Zahl der Moleküle im cm^3 , e — Elementarladung) wollen wir unter c_r statt der relativen Ionenkonzentration die relative Konzentration der Ionenpaare verstehen. Dann kann man — gemäß dem oben Gesagten — die Größe v in Formel (18) durch das Produkt $f \cdot v$ ersetzen:

$$\kappa = N \cdot c_r \cdot f \cdot v \cdot e. \quad (19)$$

Setzt man hier die angenäherten Werte für Naphthalin ein, so erhält man

$$10^{-17} \approx 10^{23} \cdot 10^{-12} \cdot f \cdot v \cdot 1,5 \cdot 10^{-19}$$

oder

$$f \cdot v \approx 10^{-9}. \quad (20)$$

Das bedeutet, daß (unter der Bedingung $\frac{z_1}{z_2} \approx 1$) im Felde 1 V/cm die mittlere Verschiebung der Ionen von ihren Plätzen in den Ionenpaaren in Richtung zu den Elektroden 10^{-9} cm in der Sekunde ist. Es ist nicht erstaunlich, daß diese Verschiebung so geringe Werte hat, denn sie ist nicht nur durch die Beweglichkeit im üblichen Sinne dieses Begriffs, sondern auch durch die Wahrscheinlichkeit der „Befreiung“ des Ions aus dem Ionenpaar beschränkt.

Beim Schmelzen ändert sich die Konzentration der Ionenpaare nur unwesentlich, aber die Größe $f \cdot v$ steigt aufs 10^4 fache, weswegen auch die Leitfähigkeit aufs 10^4 fache steigt.

Vermerkt sei noch, daß wir den Begriff „Ionenpaar“ absichtlich in sehr engem und konkretem Sinne aufgefaßt und formuliert haben, nämlich als Gebilde, welches aus zwei benachbarten Molekülen mit entgegengesetzten Ladungen besteht. Ganz gewiß sind in einem solchen Gebilde sekundäre Veränderungen und chemische Umgruppierungen möglich (und sogar wahrscheinlich), wobei in solche Umwandlungen weitere Moleküle aus der Umgebung einbezogen werden können. Aber in unserem Falle ist es vorteilhafter, die

Frage nach der wirklichen Struktur des Ionenpaares offen zu lassen und einstweilen bei unserem engen und konkreten Bild zu bleiben, denn der erste Schritt der thermischen Ionisation besteht sicherlich in einem Ladungsübergang auf ein Nachbarmolekül und nicht auf irgendein anderes Molekül.

Wir berührten hier noch gar nicht die Frage nach der Natur der Ladungsträger, die von Molekül zu Molekül übergehen und den Strom unterhalten. Wird die Ladung durch Elektronen oder durch Protonen übertragen? Unsere Versuche an festen Isolatoren geben keine Antwort hierauf. Aber die Versuche an denselben Isolatoren im geschmolzenen Zustand (Paragraph 3) sprechen für eine elektronische Natur der Ladungsträger. Wir schickten durch die Schmelze eine Elektrizitätsmenge von rund 0,5 Coulomb hindurch, was 10^{-5} g (bzw. etwa $0,1 \text{ cm}^3$) Wasserstoff entspricht und beobachteten hierbei weder eine Polarisierung, noch eine Bläschenbildung an der Kathode, noch eine Stromabnahme mit der Zeit. Wenn der Strom von Protonen unterhalten sein soll, so müßte man sich fragen, woher in so großer Menge der Wasserstoff kommen soll, um an der Anode die Protonen zu ersetzen.

Baker und Boltz³¹⁾ erhielten an flüssigem Toluol ein anderes Resultat. Bei Verwendung von Platinelektroden erhielten sie eine 10^6 mal höhere Leitfähigkeit, wenn der Versuch in H_2 -Atmosphäre gemacht wurde. Es ist aber möglich, daß bei diesem der Strom nicht von den Protonen unterhalten wird, die sich thermisch von den Toluolmolekülen abspalten, sondern von den überschüssigen Protonen, die aus dem Platin ins Toluol gelangen und zwischen den Toluolmolekülen wandern. Wenn die Beobachtung von Baker und Boltz auf einem derartigen Effekt beruht, dann steht sie in keinerlei Beziehung zu der uns interessierenden Frage.

10. Beziehung der erhaltenen Resultate zu den dielektrischen Eigenschaften unpolarer organischer Isolatoren

Das „kurzlebige Ionenpaar“ stellt während seiner kurzen Lebensdauer einen Dipol dar. Auf die Dielektrizitätskonstante des Stoffes können diese kurzlebigen Dipole keinen Einfluß haben, denn ihre relative Konzentration ist zu gering ($< 10^{-12} \text{ sec}$) und ihre Polarisierung unmeßbar neben der Elektronenpolarisation aller Moleküle des Isolators. Doch in den dielektrischen Verlusten (und ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Feldfrequenz) wirken sich, wie bekannt, auch äußerst geringe Beimengungen polarer Substanzen aus. Man kann daher die Frage stellen, ob sich die Ionenpaare nicht merklich in den dielektrischen Verlusten besonders reiner unpolarer organischer Isolatoren auswirken. Allerdings liegt hier eine ganz andere Situation vor als bei Anwesenheit gewöhnlicher polarer Moleküle. Das Ionenpaar existiert nur äußerst kurze Zeit ($< 10^{-12} \text{ sec}$), welche um viele Zehnerpotenzen kürzer als eine Feldschwingungsperiode ist. Dennoch könnte man annehmen, daß im Laufe seiner Existenz das Ionenpaar eine bevorzugte Orientierung im Felde erfährt. Da die Ladungen des Ionenpaares erst nach einer gewissen, wenn auch sehr kurzen Zeit rekombinieren, während welcher die Stärke des Wechselfeldes sich schon etwas verändert hat, so muß das Ionenpaar bei seiner Bildung und Rekombination etwas Energie vom elektrischen Feld aufnehmen (oder an das Feld abgeben). Es ist jedoch leicht einzusehen, daß im Verlaufe einer vollen Feld-

³¹⁾ B. B. Baker u. H. A. Boltz, Physic. Rev. 51, 275 (1937).

schwingung die von den Ionenpaaren beim Abfallen des Feldes aufgenommene Energie völlig von der Energie kompensiert wird, die beim Anstieg des Feldes wieder abgegeben wird. Die Bildung und Rückbildung von Ionenpaaren kann also keine Quelle dielektrischer Verluste sein.

Aber man kann die Frage nach einem Zusammenhang zwischen den dielektrischen Verlusten und den Resultaten vorliegender Untersuchung auch anders stellen. Wir haben gesehen, daß die Dissoziation eines Moleküls in zwei „freie“ Ionen nicht auf einmal, sondern über eine Reihe von Zwischenstadien erfolgt. Das erste Stadium ist ein „kurzlebiges Ionenpaar“, hiernach folgen Stadien, bei denen die Bindung zwischen Anion und Kation noch mehr geschwächt, aber vom Nullwert noch immer weit entfernt ist. Das bedeutet, daß das Ion, bevor es ganz „frei“ wird, eine Weile in der Wirkungssphäre des anderen Ions verbleibt. (Wobei es durch ein starkes äußeres Feld zum beschleunigten Verlassen dieser Sphäre veranlaßt werden kann, was den Wien-Poole-Effekt ergibt). Wenn die Verschiebungen des Ions innerhalb der Wirkungssphäre des anderen Ions in einer solchen Weise erfolgen, daß dabei der Abstand zwischen den beiden Ionen unverändert bleibt, so erfordert eine solche Verschiebung keinen größeren Energieaufwand, als wenn das Ion ganz „frei“ wäre. Mit anderen Worten: solche teilweise gebundenen Ionen können am Leitfähigkeitsprozeß teilnehmen, aber die Strecken, um welche sie sich dabei verschieben können, sind nur sehr begrenzt. Daher kann eine solche „Mikroleitfähigkeit“ keinen Ausdruck in der Durchgangsleitfähigkeit (Gleichstromleitfähigkeit) finden, wohl aber kann sie eine Quelle „Ohmscher“ dielektrischer Verluste („Leitfähigkeitsverluste“) sein.

Tatsächlich, in genügend reinen unpolaren organischen Isolatoren (reinstem Polystyrol, Polyäthylen, Polyisobuthylen, Polyvinyl-naphthalin) beobachtet man dielektrische Verluste, die keinen Dipolcharakter aufweisen (und bei denen der Tangens des Verlustwinkels praktisch frequenzunabhängig ist.) Nach Wotinow, Kobeko und Michailow³²⁾ findet sich bei Polyvinyl-naphthalin außerdem eine gewisse Parallelität zwischen dem Tangens des Verlustwinkels und der Leitfähigkeit (bei Erhöhung der Temperatur). Nach der oben dargestellten Auffassung muß eine solche Parallelität erwartet werden, denn sowohl die dielektrischen Verluste, wie die Leitfähigkeit sind durch ein und dieselbe Ursache bedingt, nämlich durch die Anwesenheit von Ionenpaaren und durch deren volle oder partielle Dissoziation. Nach der bekannten Formel

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,13 \cdot 10^{13} \cdot \kappa'}{2 \pi f \epsilon}$$

kann man ausrechnen, wie groß die Leitfähigkeit κ' bei gegebenem $\operatorname{tg} \delta$ der „Leitfähigkeitsverluste“ sein muß. Für reinstes Polystyrol, welches (fast unabhängig von der Frequenz f) einen $\operatorname{tg} \delta$ -Wert von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ hat, erhält man (bei $f = 50$ Hertz) $\kappa' = 1,2 \cdot 10^{-14}$. Diese Leitfähigkeit, die wir „scheinbare“ Leitfähigkeit nennen wollen, übersteigt die Gleichstromleitfähigkeit des Polystyrols (10^{-19}) um fast fünf Zehnerpotenzen! Je höher die Feldfrequenz, um so höher ergibt sich der Wert der „scheinbaren“ (oder „Hochfrequenz“-) Leitfähigkeit (s. Tabelle³³⁾).

³²⁾ A. P. Wotinow, G. P. Kobeko u. G. P. Michailow, J. exp. teor. Phys. 14, 18 (1944).

³³⁾ Formal beruht das auf der Frequenzunabhängigkeit von $\operatorname{tg} \delta$.

Bei der Frequenz 10^9 erhält man eine „scheinbare“ Leitfähigkeit („Hochfrequenzleitfähigkeit“) von $2,4 \cdot 10^{-7}$, d. h. eine höhere Leitfähigkeit als die von Wasser! Dies ist, vom oben ausgesprochenen Standpunkt gesehen, völlig verständlich. Tatsächlich, ein „teilweise gebundenes“ Ion vermag (unter der Wirkung nicht zu starker Felder) sich nur in einem beschränkten Raumbezirk zu verschieben. Wenn die Feldfrequenz hoch genug ist, so wird das Ion sich nur innerhalb dieses begrenzten Raumbezirkes hin und her verschieben, und die Begrenztheit des ihm zugänglichen Raumes wird sich auf seine Bewegung gar nicht auswirken. (Innerhalb dieses Raumbezirkes wird die Geschwindigkeit des Ions nur durch eine gewisse „Reibung“ begrenzt, welche — ebenso wie bei jedem anderen Leiter — die Wärmebildung verursacht).

Feldfrequenz in Hertz	Scheinbare (oder „Hochfrequenz“-) Leitfähigkeit
50	$1,2 \cdot 10^{-14}$
10^3	$2,4 \cdot 10^{-13}$
10^6	$2,4 \cdot 10^{-11}$
10^7	$2,4 \cdot 10^{-9}$
10^9	$2,4 \cdot 10^{-7}$

Eine solche hohe „Mikroleitfähigkeit“ (Leitfähigkeit im Bereich kleinster Volumina) ist also das, was man auf Grund der in den vorangehenden Paragraphen gezogenen Schlüsse erwarten muß.

Eine analoge Berechnung kann man auch für reinstes Paraffin machen. Hier ist $\text{tg } \delta = 5 \cdot 10^{-5}$ bei einer Frequenz von 10^7 Hertz, und es ergibt sich eine Mikroleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-9}$, also wieder ein sehr hoher Wert, der die Gleichstromleitfähigkeit um etwa zehn Zehnerpotenzen übertrifft.

So gibt also die aus Gleichstromleitfähigkeitsversuchen abgeleitete Vorstellung von den kurzlebigen Ionenpaaren und vom Mechanismus ihrer weiteren Dissoziation eine Möglichkeit der Interpretation derjenigen dielektrischen Verluste, die bei unpolaren organischen Isolatoren nach Entfernung aller polaren Verunreinigungen noch beobachtet werden.

Außerdem bestätigt die Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften der uns interessierenden Stoffe noch einmal mehr, daß bei den reinsten Proben dieser Stoffe wir es wirklich mit der Eigenleitfähigkeit der Grundsubstanz zu tun haben und nicht mit irgendwelchen Beimengungen oder Oxydationsprodukten. Polare Beimengungen müßten selbst bei sehr geringen Konzentrationen die typischen Temperatur- und Frequenzmaxima des Verlustwinkeltangens zeigen. In Wirklichkeit werden aber solche Maxima bei genügend reinen Proben nicht beobachtet.

11. Erscheinung der „reversiblen Durchschläge“

Wir verwendeten bei den Versuchen in starken Feldern eine solche Anordnung (siehe Paragraph 1), daß im Falle eines Durchschlages die Elektrizitätsmenge, die durch den Isolator durchgehen konnte, beschränkt war und 10^{-8} Coulomb nicht übersteigen konnte. Das war dadurch bedingt, daß das ungeerdete Elektrometer, an dem der Zufluß der durch den Isolator durchgegangenen Elektrizität gemessen wurde, nur eine kleine Kapazität hatte ($6 \cdot 10^{-12}$ Farad), so daß selbst bei völligem Durchschlag durch den Isolator nicht mehr als etwa $1000 \times 6 \cdot 10^{-12} \approx 10^{-8}$ Coulomb hindurchgehen konnten.

(Das Potential der spannungsführenden Elektrode betrug tausend bis einige tausend Volt)³⁴⁾.

Unter diesen Bedingungen beobachteten wir an Naphthalin-Einkristallen, an Anthracen und an Paraffin die Erscheinung der „reversiblen Durchschläge“, d. h. Durchschläge, nach denen keinerlei irreversible Veränderungen im „durchgeschlagenen“ Isolator übrig blieben. Nach Abnehmen und wiederholtem Anlegen der Spannung zeigte der Isolator dieselbe Leitfähigkeit und überhaupt dasselbe Verhalten wie vor dem „Durchschlag“. Mit anderen Worten: diese „Durchschläge“, die wir als „reversible“ bezeichnen sollen, führen zwar zum plötzlichen Abfall der Potentialdifferenz an den Elektroden, rufen aber keinerlei bleibende Zerstörungen hervor.

Diese „reversiblen“ Durchschläge führen zu keinem völligen Verschwinden der Potentialdifferenz an den Elektroden, sondern meist nur zu einem partiellen plötzlichen Abfall der Potentialdifferenz. Wir beobachteten solche Durchschläge an verschiedenen Stücken von Naphthalin-Einkristallen bei Feldstärken zwischen 300 000 und 800 000 V/cm. Bei festem Paraffin traten sie bei Feldstärken zwischen 800 000 und 4 000 000 V/cm auf. (Die Schichtdicke betrug bei diesen Versuchen 0,05 bis 0,2 mm). Es seien einige Beispiele solcher Beobachtungen angeführt.

Naphthalin, Schicht von 0,2 mm Dicke aus einem Einkristall

Spannung in Volt	Stromstärke in willkürlichen Einheiten	Bemerkungen
4000	1,4	
6000	2	
8000	6,7	Der Ladungszufluß am Elektrometer erfolgt in Sprüngen
16000	Wenige Sekunden nach Anlegen der Spannung erfolgte ein „Durch- schlag“, d. h. ein plötzlicher Spannungsabfall von 16000 auf 4000 V	
Nach dem „Durchschlag“:		
4000	1,3	
6000	2,1	
9000	14	keine Sprünge
14500	100	Der Ladungszufluß erfolgt in großen Sprüngen
16000	„Durchschlag“; Spannung auf 600 V abgefallen	
Nach dem 2. „Durchschlag“:		
6000	2	

³⁴⁾ Diese experimentellen Bedingungen ähneln den Bedingungen der Versuche von v. Hippel³⁵⁾, aber in unserem Falle war die Elektrizitätsmenge, die den durchgeschlagenen Isolator passiert, noch viel kleiner.

³⁵⁾ A. v. Hippel, Erg. exakt. Naturwiss. 14, 79 (1935).

Paraffin, Schichtdicke = 0,2 mm

Spannung in Volt	Stromstärke in willkürlichen Einheiten	Bemerkungen
2000	1,6	
4000	10	
6000	26	
8000	40	Beim Ladungszufluß zum Elektrometer erfolgte ein kleiner Sprung
10000	„Durchschlag“; Spannung auf 5500 V abgefallen	
Nach dem „Durchschlag“:		
4000	9	
6000	20	
20000	„Durchschlag“; Spannung auf 2000 V abgefallen	
Nach dem 2. „Durchschlag“:		
2000	1,6	
4000	9	

Paraffin, anderes Probestück, Schichtdicke = 0,05 mm

Spannung in Volt	Stromstärke in willkürlichen Einheiten	Bemerkungen
2000	16	
4000	60	
6000	160	Der Ladungszufluß erfolgt in Sprüngen
8000	330	Der Ladungszufluß erfolgt in Sprüngen
20000	„Durchschlag“; Spannung fast bis Null abgefallen	
Nach dem „Durchschlag“:		
4000	56	

Wie aus den Tabellen ersichtlich, sind die Stromstärken, die man nach den „Durchschlägen“ bei wieder herabgesetzter Spannung erhält, nicht genau den Stromstärken vor dem „Durchschlag“ gleich, jedoch diese Schwankungen sind nicht höher als die Schwankungen, die auch ohne „Durchschläge“ stattfinden. Die „reversiblen Durchschläge“ erfolgen bei ein und demselben Probestück nicht immer bei genau der gleichen Spannung. Sie sind in irgendeiner Weise durch die Vorgeschichte des Probestücks mitbedingt und auch statistischen Schwankungen unterworfen. (Dasselbe ist auch von gewöhnlichen, zur Zerstörung des Isolators führenden Durchschlägen bekannt³⁶⁾. Aber es bleibt

³⁶⁾ R. Strigel, „Elektrische Stoßfestigkeit“, 1939.

die wesentliche Tatsache bestehen, daß hier keine Zerstörung des Isolators erfolgt, und alle sekundären Folgen des Durchschlages, wie Überhitzung, mechanische Zerstörung, chemische Zersetzung und dergleichen ausbleiben.

Da wir die Elektrizitätsmenge kennen, die durch den Isolator bei jedem „Sprung“ oder „reversiblen Durchschlag“ hindurchgeht, so kann man ausrechnen, wieviel „Kanäle“ molekularen Durchmessers an einem „Durchschlag“ teilnehmen, wenn man annimmt, daß jeder „Kanal“ eine Elementarladung hindurchgelassen hat. Unter dieser Bedingung ergeben sich etwa 10^9 Kanäle (pro cm^2)³⁷⁾. Wenn man die andere extreme Annahme macht, daß nur ein einziger Kanal molekularen Durchmessers wirksam war, so ergibt sich, daß dieser Kanal bei einem „Durchschlag“, 10^9 Elementarladungen hindurchgelassen hat. Jedenfalls ergibt sich eine recht geringe Anzahl von „Kanälen“ sowie der durch jeden Kanal durchgegangenen Ladungen. Es ist also nicht erstaunlich, daß diese Durchschläge starken statistischen Schwankungen unterworfen sind.

Die in den Tabellen vermerkten „Sprünge“, die bei geringeren Spannungen auftreten, stellen auch „reversible Durchschläge“, dar, aber diese „Durchschläge“ brechen schon nach einer geringen Abnahme der Potentialdifferenz ab. Man muß darauf hinweisen, daß bei den Bemühungen um eine quantitative theoretische Interpretation des Wien-Poole-Effektes in sehr starken Feldern dicht unter den Durchschlagsgrenzen man mit dem Vorliegen dieser kleinen „Durchschläge“ rechnen sollte. Wenn die durch solche „Durchschläge“ verursachten „Sprünge“ klein aber zahlreich sind, so können sie jeder im einzelnen unbeobachtbar bleiben, aber insgesamt sich als Erhöhung der Leitfähigkeit auswirken.

Es ist wohl berechtigt, den „reversiblen Durchschlag“ für das erste Stadium eines wirklichen, gewöhnlichen, zur Zerstörung des Isolators führenden Durchschlages zu halten.

Zusammenfassung

Feste und geschmolzene organische Isolatoren. Naphthalin-Einkristalle sowie Anthracen, Polystyrol, Paraffin und andere feste organische Isolatoren zeigen eine sehr flache Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der

Temperatur. In der Formel $\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{B}{kT}}$, die die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit darstellt, hat die Größe B recht niedrige numerische Werte (einige Zehntel eV). Diese Werte sind mehr als zehnmal kleiner, als die Ionisationsenergie desselben Moleküls im freien (gasförmigen) Zustand. Besondere Versuche zeigen, daß dies nicht etwa durch die Anwesenheit von Fremdstoffen mit geringer Ionisationsenergie vorgetäuscht, sondern durch das Verhalten der Grundsubstanz selbst bedingt ist.

Die Gegenüberstellung aller vorliegenden experimentellen Tatsachen führt zu dem Schluß, daß die Größe B , die sich aus dem Temperaturgang der Leitfähigkeit errechnet, nicht die volle Ionisationsenergie darstellt, sondern die Energie, die erforderlich ist, um einem Molekül eine Elementarladung (Elektron oder Proton) wegzunehmen, und sie auf das Nachbarmolekül zu verpflanzen. Das hierbei entstehende Gebilde, das aus zwei benachbarten ent-

³⁷⁾ Hierbei ist angenommen, daß beim „Sprung“ oder „reversiblen Durchschlag“ ein Absinken der Potentialdifferenz um 100 V erfolgte.

gegengesetzt geladenen Molekülen besteht, bezeichnen wir als „kurzlebige Ionenpaar“. Die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines solchen „Ionenpaares“ ist sehr beträchtlich (bei Naphthalin geht jedes Molekül etwa hundertmal in der Sekunde in den Ionenpaarzustand über), aber wegen der sehr großen Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Ionen des Ionenpaares (nach „monomolekularem“ Mechanismus) ist die Lebensdauer des Paares äußerst kurz und daher die Gleichgewichtskonzentration der „Ionenpaare“ sehr gering (bei Naphthalin höchstens ein Ionenpaar auf 10^{12} Moleküle).

Die zur Bildung eines Ionenpaares verbrauchte Energie (B) stellt nur einen Teil der gesamten Ionisationsenergie dar. (Bei Naphthalin etwa $\frac{1}{3}$.) Damit das Ionenpaar sich in zwei „freie“ Ionen verwandelt, welche an der Stromleitung teilnehmen können, d. h. damit die Ionen völlig auseinandergehen, ist eine beträchtliche Energie B'' zur Überwindung des Coulombschen Feldes erforderlich (bei Naphthalin etwa 1,3 eV), aber diese Energie ist in viele Teilbeträge unterteilt, von denen jeder dem Übergang des Elektrons (bzw. Protons) vom gegebenen Molekül auf das nächste, vom entgegengesetzt geladenen Ion entferntere Molekül entspricht; der Übergang des Elektrons (bzw. Protons) vom „Nachbar“-Molekül auf das nächstentfernte und erst recht die weiteren Übergänge auf noch weiter entfernte Moleküle sind nicht mehr mit der Überwindung hoher Potentialschwellen verbunden. Daher ist das Anwachsen der Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge mit der Temperatur so flach, daß wir es nicht neben dem Anwachsen der Zahl der Ionenpaare beobachten; die Energie B' geht also nicht in die experimentelle Größe B ein.

Durch denselben Umstand erklärt sich auch der Wien-Poole-Effekt (Anwachsen der Leitfähigkeit in starken Feldern), der bei allen untersuchten organischen Isolatoren stark auftritt. Das äußere Feld setzt nicht die Bildungsentnergie eines Ionenpaares herab (d. h. nicht die Größe B , die sich — wenigstens bei Naphthalin — als feldstärkeunabhängig bis 400 000 V/cm erwies), sondern nur die Energie B'' , die erforderlich ist, um Anion und Kation weit auseinanderzuführen. Da diese Energie nicht auf eine kurze Strecke von etwa 10^{-8} cm konzentriert, sondern über Strecken viel höherer Größenordnung verteilt ist, so ist die Potentialdifferenz des äußeren Feldes auf so großen Strecken durchaus vergleichbar mit der Energie B'' . Daher muß die Energie B'' eine merkliche Verminderung bei Erhöhung der Feldstärke des äußeren Feldes erfahren. Dies führt zur Erhöhung der Konzentration „freier“ Ionen in starken äußeren Feldern (in Übereinstimmung mit früheren Behauptungen von Joffe und Frenkel).

Beim Schmelzen des organischen Isolators erfährt die Größe B , d. h. die Energie der Bildung eines Ionenpaares nur eine geringe Verminderung, aber die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls des Ionenpaares in „freie“ Ionen erhöht sich um mehrere Zehnerpotenzen. Demgemäß erfolgt bei reinen organischen Isolatoren beim Schmelzen eine sprunghafte Vergrößerung der Leitfähigkeit (bei Naphthalin etwa auf 10^4 -fache).

Es ist möglich, daß die Anwesenheit „kurzlebiger Ionenpaare“ (sowie der selben Paare im Zustand weiterer Dissoziation) die Ursache für diejenigen dielektrischen Verluste bildet, die bei sehr reinen unpolaren organischen Isolatoren beobachtet werden und dadurch gekennzeichnet sind, daß bei ihnen der Tangens des Verlustwinkels praktisch frequenzunabhängig ist.

Bei Erhöhung der Feldstärke bis 10^5 – 10^6 V/cm und bei absichtlicher Begrenzung der Elektrizitätsmenge, die im Falle eines Durchschlages durch den Isolator hindurchgehen kann, wurde die Erscheinung „reversibler Durchschläge“ beobachtet, d. h. Durchschläge, welche im Isolator keine bleibenden irreversiblen Zerstörungen oder Veränderungen hervorrufen, die die Leitfähigkeit heraufsetzen oder die Durchschlagsfestigkeit herabsetzen.

Photoleitfähigkeit. Diese Beobachtungen stehen nur in losem Zusammenhang mit dem Hauptziel der Arbeit. Die erhaltenen Resultate gehen nicht wesentlich über den Rahmen dessen hinaus, was schon aus früheren Untersuchungen bekannt war, mit Ausnahme einer Beobachtung, nach der bei Naphthalineinkristallen bei kurzweiliger Ultraviolettbestrahlung ($< 200 \text{ m}\mu$) in Anwesenheit von Luft auf der Kristalloberfläche langlebige Ionen entstehen, die über unbestrahlte Teile der Oberfläche zu wandern vermögen. — Außerdem wurde im Zusammenhang mit diesen Versuchen festgestellt, daß in Naphthalin- und Anthracenkristallen keine Stoßionisation bis zu Feldstärken von 800 000 V/cm stattfindet.

München, Laboratorium für technische Physik der Tech. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1957.

VO

Bei
charak
den un
wurde
Regist
barkei
schirm
nachle
Ei
Energ
gleich
gelang
menha
und o

E
in de
wird

1)
2)
3)
4)
5)
6)
7)
8)
9)
10)
11)
12)
13)

A

Ultraschalleinwirkung auf die Lumineszenz von Zinksulfid-Leuchtschirmen bei kontinuierlicher Anregung mit Licht

Von *Manfred Leistner*

Mit 14 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Bei Ultraschalleinwirkung auf kontinuierlich angeregte Zinksulfide wurden charakteristische Veränderungen der Lumineszenzintensität bei nachleuchtenden und nicht nachleuchtenden Stoffen beobachtet. Die Lumineszenzintensität wurde mit einem Sekundärelektronenvervielfacher gemessen und mit einem Registriergalvanometer aufgezeichnet. Die Bedingungen der Reproduzierbarkeit dieser Effekte wurden untersucht und die Abhängigkeit von der Leuchtschirmbeschaffenheit, der Lumineszenzintensität, der US-Intensität und bei nachleuchtenden Stoffen auch von der Vorbelichtung quantitativ ermittelt.

Eine Deutung der charakteristischen Schalleffekte wurde auf Grund des Energiebändermodelles vorgenommen und aus den bekannten Differentialgleichungen der Reaktionskinetik wurden die Schalleffekte berechnet. Es gelang, experimentell überprüfbare Gleichungen abzuleiten, die den Zusammenhang des Schalleffektes mit der Lumineszenzintensität, der US-Intensität und der Vorbelichtung wiedergeben.

Einführung

Einwirkungen eines Ultraschallfeldes auf lumineszierende Substanzen sind in den letzten Jahren schon mehrfach untersucht worden¹⁻¹³). Im folgenden wird speziell über Veränderungen der Lumineszenzintensität durch Ultra-

¹) H. Schreiber u. W. Degner, Ann. Physik 7, 275 (1950).

²) A. Eckardt u. O. Lindig, Ann. Physik 7, 410 (1950).

³) H. Schreiber u. W. Degner, Naturwiss. 37, 358 (1950).

⁴) H. Schreiber u. W. Degner, Umschau 51, 103 (1951).

⁵) H. Schreiber u. W. Degner, Strahlentherapie 82, 479 (1950).

⁶) A. Eckhardt u. K. Nitsche, Exp. Techn. d. Physik H. 1 (1954).

⁷) L. Petermann, Comptes Rendus de la reunion de la Société Suisse de Physique.

⁸) L. Petermann, Thèse de Doctorat.

⁹) P. I. Ernst u. Ch. W. Hoffmann, I. A. Soc. of America 24, 87 (1952).

¹⁰) P. I. Ernst u. Ch. W. Hoffmann, I. A. Soc. of America 24, 20 (1952).

¹¹) L. Petermann, I. A. Soc. of America 24, N. 4, 416 (1952).

¹²) H. Chouse, W. Hoffmann u. P. Seidel, Naturwiss. 40, 288 (1953).

¹³) L. Herforth u. I. Krumbiegel, Naturwiss. 2, 39 (1955).

schalleinwirkung berichtet, die während kontinuierlicher, geringer Anregung bei einigen Zinksulfiden beobachtet wurden.

Die Versuchsanordnung (Abb. 1) war so gewählt, daß die Leuchtschirme leicht an den Schallgeber anzukoppeln und bei gleichzeitiger Anregung noch gut zu beobachten waren. Als Ultraschallquelle diente ein US-Gerät mit

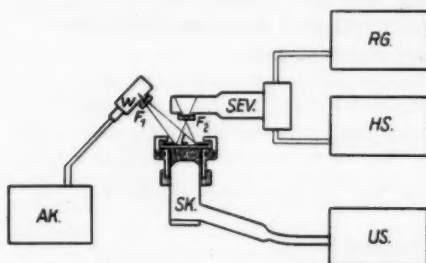


Abb. 1 Versuchsanordnung. SEV = Sekundärelektronenvervielfacher; HS = Hochspannungsgerät; RG = Registriergalvanometer; SK = Schallkopf; US = Ultraschallgerät; F_1, F_2 = Glasfilter; L = Leuchtschirm; W = Wolframlampe; AK = Akkumulator

Beobachtung wurde ein Photosekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) verwendet. Die Änderungen des Photostromes zeichnete ein Registriergalvanometer auf einem Photostreifen auf. Die Leuchtschirme sind durch Ausgießen eines Gemisches von Leuchtstoff und Bindemittel hergestellt worden.

Beobachtungen an nachleuchtenden Schirmen¹⁴⁾

Nur bei geringer Anregung ist eine deutliche Ultraschalleinwirkung mit dem Auge festzustellen. Mit dem Einsetzen der US-Einstrahlung ist ein Aufleuchten, das auch bei fortdauernder Beschallung schnell abklingt, an den beschallten Stellen zu beobachten. Nach diesem Aufleuchten können mit dem Auge auch bei anhaltender Beschallung kaum noch Veränderungen der Lumineszenzintensität festgestellt werden. Stets tritt aber bei Beendigung der Ultraschalleinstrahlung eine sehr deutliche Lumineszenzabnahme (Löschung) auf.

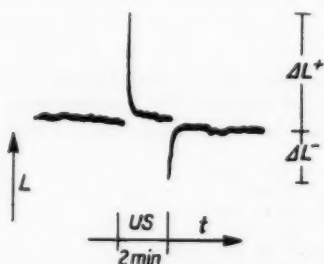


Abb. 2. Charakteristische Schalleinwirkung auf die Lumineszenz eines ZnS/Cu Leuchtschirmes bei konstanter Anregung. L = Lumineszenzintensität; t = Zeit; t_{US} = US-Einwirkung; ΔL^+ = Aufhellung; ΔL^- = Verdunklung (Löschung)

¹⁴⁾ Hier ist der einfachen Darstellung wegen nur grob unterschieden zwischen Leuchtstoffen, deren Nachleuchten mit dem Auge ohne Hilfsmittel leicht zu beobachten ist (z. B. ZnS/Cu; ZnS · CdS/Cu) und Stoffen, bei denen mit dem Auge praktisch kaum noch ein Nachleuchten festgestellt wird.

Diese Veränderungen der Lumineszenzintensität wurden mit der beschriebenen Versuchsanordnung in dem Photogramm (Abb. 2) festgehalten. Als nachleuchtende Substanzen wurden ZnS/Cu und $\text{ZnS} \cdot \text{CdS/Cu}$ ausgewählt. Unabhängig von der Schirmbeschaffenheit ergab sich stets die gleiche charakteristische Lumineszenzveränderung. Die Anregung wurde während des Versuches konstant gehalten und erzeugte ohne äußere Beeinflussung eine konstante Lumineszenzintensität L . Beim Einsetzen der Beschallung tritt eine Aufhellung ΔL^+ ein, die noch während der Beschallung abklingt. Die Lumineszenzintensität bleibt dann konstant und ist je nach der Schirmbeschaffenheit etwas größer oder gleich der Intensität ohne Beeinflussung. Mit dem Abschalten des US-Feldes entsteht eine deutliche Lumineszenzabnahme ΔL^- (Löschung). Danach wird die ursprüngliche Intensität langsam wieder erreicht.

Da Aufhellung und Löschung beim Ein- und Abschalten des US-Feldes auftreten, mußte untersucht werden, ob nur Schalteffekte diese Veränderungen bewirken. Das nächste Photogramm (Abb. 3) schließt dieses aus. Es zeigt die Änderungen der Lumineszenzintensität von einem ZnS/Cu -Leuchtschirm, der zunächst mit $3,6 \text{ W/cm}^2$ beschallt wurde. In der Abb. 3 entspricht dieser Beschallung die 1. große Aufhellung. Darauf wurde das US-Feld nicht abgeschaltet, sondern nur auf $0,7 \text{ W/cm}^2$, und nach einiger Zeit bis 0 W/cm^2 abgeschwächt. Im Photogramm sind zwei aufeinanderfolgende Löschungen zu sehen. Für die Aufhellungen konnte gleiches gezeigt werden. Ein US-Feld von $0,7 \text{ W/cm}^2$ wurde eingeschaltet und nach dem Abklingen der Aufhellung auf $3,6 \text{ W/cm}^2$ erhöht, wodurch im Photogramm zwei aufeinanderfolgende Aufhellungen entstanden. Durch Abschalten des US-Feldes ergab sich die nachfolgende Löschung. Zum Vergleich wurde eine einfache Beschallung mit aufgenommen und bewirkte in der Abb. 3 die letzte Aufhellung und Löschung. Damit ist gezeigt, daß die Änderung der Schallintensität auf die Lumineszenz einwirkt.



Abb. 3. Ultraschall-effekte bei Veränderungen der abgestrahlten US-Energiedichte

Beobachtungen an nichtnachleuchtenden Schirmen

Auch bei den nichtnachleuchtenden Schirmen (z. B. ZnS/Ag und $\text{ZnS} \cdot \text{CdS/Ag}$) ist bei geringer Anregung ein Einfluß des US-Feldes direkt zu beobachten. Im Gegensatz zu den eben geschilderten Einwirkungen nimmt die Lumineszenzintensität dieser Stoffe beim Einsetzen der Beschallung schnell ab und erreicht einen konstanten Wert. Nach Beendigung der Beschallung wird die ursprüngliche Intensität allmählich wieder angenommen.

Diese charakteristische US-Einwirkung ist bei vielen nichtnachleuchtenden Zinksulfiden beobachtet worden. Die Abb. 4 zeigt die mit dem Registriergalvanometer aufgenommene Verände-

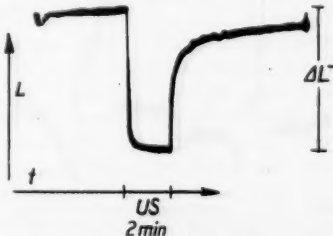


Abb. 4. Charakteristischer Schalleffekt bei nichtnachleuchtenden Schirmen (z. B. $\text{ZnS} \cdot \text{CdS/Ag}$)

zung der Lumineszenzintensität L . Der gerade Kurvenverlauf am Anfang gibt die Lumineszenzintensität ohne Beeinflussung wieder. Mit dem Einsetzen der Beschallung nimmt sie rasch ab und erreicht einen konstanten Wert. Die Abnahme (Löschung) wird im folgenden mit ΔL bezeichnet.

Reproduzierbarkeit der beobachteten Ultraschalleffekte

Für die nachleuchtenden Schirme stellte sich heraus, daß die Aufhellung und die Löschung gleiche Größe erreichen, wenn außer der Schallenergie, der Anregung, der Ankopplung und der Temperatur besonders auch die vorangegangene Belichtung des Leuchtschirmes konstant gehalten wurde. Das Photogramm (Abb. 5) beweist die Reproduzierbarkeit des charakteristischen

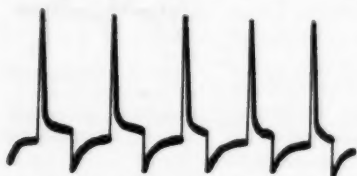


Abb. 5. Reproduzierbarkeit des charakteristischen Schalleffektes

Schalleffektes unter den genannten Bedingungen. Es wurde jeweils 2 min. beschallt und 2 min. die Beschallung unterbrochen. Die Zeiten zwischen den Beschallungen werden fortan als Vorbelichtungszeiten oder kurz als Vorbelichtung bezeichnet, weil sie die Zeiten darstellen, die der Schirm vorher ohne äußere Einwirkung belichtet wurde.

Einen Einfluß der Beschallungsdauer auf die Reproduzierbarkeit des US-Effektes wurde von einer bestimmten Beschallungsdauer an nicht bemerkt. Die Aufhellung muß bereits abgeklungen sein, wenn die Beschallung beendet wird. Bei vorzeitigem Abschalten des US-Feldes wird die Löschung geringer¹⁵⁾.

Bei nichtnachleuchtenden Schirmen spielt die Vorbelichtung keine Rolle. Die Reproduzierbarkeit war möglich, wenn die Anregung, die Temperatur, die Schallenergie und die Ankopplung konstant gehalten wurden.

Vergleich von Ultraschalleffekt und Temperatureffekt

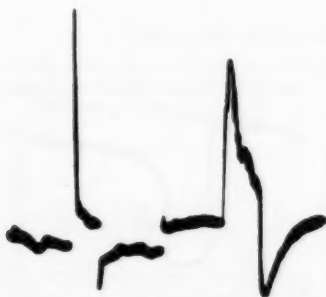


Abb. 6. Lumineszenzveränderung durch Ultraschall- und durch Temperatureinwirkung

Die Ausbreitung der Wärme und des Ultraschalls beruhen auf der Übertragung kinetischer Energie von Molekül zu Molekül. Prinzipiell sind deshalb ähnliche Effekte zu erwarten.

Die Ultraschallschwingung besitzt jedoch im Gegensatz zur Wärmebewegung eine definierte Frequenz, Amplitude und Richtung. Dieses wirkt sich in ganz charakteristischer Weise aus.

In dem Photogramm der Abb. 6 sind die Lumineszenzveränderungen, wie sie durch Ultraschall und durch Wärme hervorgerufen werden, nebeneinander aufgenommen. Zur Aufnahme des Temperatur-

¹⁵⁾ Dissertation M. Leistner, Karl-Marx-Universität Leipzig.

einfluss wurde der Schallkopf bei der geschilderten Versuchsanordnung durch eine heiße Platte ersetzt. Diese wurde ebensolange unter den Schirm gehalten, wie vorher beschallt wurde. Bei schneller Erwärmung findet ebenfalls eine Aufhellung statt, die wieder abklingt und beim Entfernen der heißen Unterlage in eine Löschung übergeht.

Die Aufhellung und das Abklingen gehen jedoch bei der Beschallung viel schneller und definierter vor sich. Gleiches gilt auch für die Löschung sowohl bei den nachleuchtenden als auch bei den nichtnachleuchtenden Substanzen. Die Reproduzierbarkeit ist bei der Beschallung leichter zu erreichen.

Abhängigkeit des Ultraschalleffektes von den Versuchsbedingungen

Alle hergestellten Leuchtschirme zeigten bei den verschiedensten Versuchsbedingungen stets einen der beschriebenen charakteristischen Schalleffekte. Eine Veränderung wurde nur für die Größe von ΔL^+ und ΔL^- beobachtet.

Die Abhängigkeit der Aufhellung oder Löschung von der Schirmbeschaffenheit läßt sich im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmen ¹⁵⁾: 1. einen Schirmfaktor S , der abhängt von der Wahl des Leuchtstoffes, des Bindemittels und dessen Menge und von der Schirmunterlage, 2. einen Ankopplungsfaktor A , der bestimmt wird durch den Abstand Leuchtschirm — Schallgeber und die Ankopplungsflüssigkeit.

Es gilt somit eine Gleichung der Form:

$$\Delta L_n^{+(-)} = S A \Delta L_n^{+(-)},$$

wobei $\Delta L_n^{+(-)}$ die Größe der Aufhellung bzw. Löschung eines Vergleichsschirmes oder eines Normalschirmes darstellt, der den praktisch kaum zu erreichenden Bedingungen $S = 1$ und $A = 1$ genügt. In den folgenden Versuchen wurde mit konstantem S und A gemessen, d. h. am gleichen Leuchtschirm bei gleicher Anordnung verglichen.

Vor der weiteren experimentellen Darlegung der Untersuchungen der geschilderten Ultraschalleffekte soll zunächst eine einfache Modellvorstellung angeführt werden, die in der Lage ist, diese Effekte in einfacher Weise zu deuten. Dazu ist die einfachste grundlegende Modellvorstellung des Lumineszenzprozesses benutzt worden, und die vielen, das Modell komplizierenden Einzelheiten sind außer acht gelassen worden.

Theoretische Deutung des Ultraschalleffektes für nachleuchtende Zinksulfid-Leuchtschirme

Zur Erklärung der Lumineszenzerscheinungen bei den Kristallphosphoren dient allgemein ein Energiebändermodell. Hiernach sind beim festen Körper die möglichen Energieniveaus der einzelnen Elektronen zu Bändern verschmolzen. Man unterscheidet ein besetztes oder Valenzband, auch Grundgitter genannt, und ein freies oder Leitungsband (Abb. 7). Zwischen diesen liegen verbotene Zonen mit einzelnen diskreten Niveaus, die durch Fehlstellen oder Fremdatome im Kristall erzeugt werden. Dicht über dem Valenzband liegen die Aktivatorterme. Bei Anregung durch blaues Licht werden die in den Aktivatoren liegenden Elektronen in das Leitungsband gehoben (1). Von hier fallen sie entweder gleich in die Aktivatorterme zurück (3) oder sie werden in Haftterme unterhalb des Leitungsbandes eingefangen (2a). Durch thermische

Energie gelangen sie wieder in das Leitungsband (2b), von wo sie in die Aktivatoren unter Lichtemission zurückfallen und nach der Anregung die langandauernde Phosphoreszenz bewirken.

In diesem einfachsten Modell wächst die Lumineszenzintensität mit der Zahl der Elektronen n^- im Leitungsband und ist gleichzeitig proportional der Zahl der entstehenden Löcher a^+ in den Aktivatoren, so daß mit der Übergangswahrscheinlichkeit β für die Lumineszenzintensität

$$L = \beta n^- a^+ \quad (1)$$

beschrieben werden kann.

Bleibt die Lumineszenzintensität konstant, so findet keine Veränderung der Elektronenkonzentration n^- im Leitungsband und der Defektelektronen a^+ in den Aktivatoren statt oder es muß zufällig eine entgegengesetzte Veränderung von a^+ und n^- eintreten.

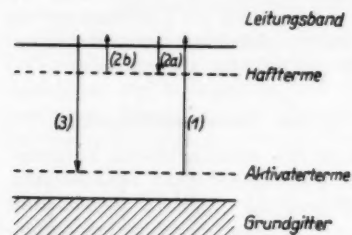


Abb. 7. Vereinfachtes Energiebändermodell für den idealen Kristallphosphor bei Aktivatoranregung

Die beobachtete Schalleinwirkung auf die Lumineszenzintensität ist nun leicht so zu deuten, daß die in den Haftstellen festsitzenden Elektronen in das Leitungsband gehoben werden. Das geschieht unmittelbar beim Einsetzen der Schallenergie, bis die Haftstellen entsprechend der auffallenden Schallintensität entleert sind. Dadurch wird die Elektronenkonzentration n^- im Leitungsband erhöht und eine Zunahme der Lumineszenzintensität bewirkt.

Das Maximum bei der Aufhellung entsteht dadurch, daß zunächst die Haftterme in der Nähe des Leitungsbandes entleert und von den nachfolgenden Elektronen aufgefüllt werden. Da aber mehr Elektronen nachfolgen als in den Termen Platz haben, steigert sich die Anzahl der im Leitungsband ankommenden Elektronen, bis die Nachlieferung erschöpft ist. Das langsame Abklingen der Aufhellung erklärt sich dadurch, daß die in den nahen Hafttermen sekundär festgehaltenen Elektronen allmählich abgelöst werden. Da das Nachleuchten der Schirme durch Ablösung der Elektronen aus den Hafttermen bewirkt wird, sollte das Abklingen der Aufhellung ähnlich verlaufen, wie das Abklingen des Nachleuchtens.

Sind die Haftstellen entleert, verändert sich auch bei weiterer Beschallung die Elektronenzahl im Leitungsband nicht mehr, wenn dafür gesorgt ist, daß durch die laufende Beschallung kein wesentlicher Temperaturanstieg der Ankopplungsflüssigkeit erfolgt. Die durch die Anregung erzeugten Elektronen kehren dann direkt unter Lichtemission in die Aktivatorterme zurück.

Mit Beendigung der Schalleinwirkung können wieder Elektronen in den Haftstellen eingefangen werden. Die Elektronenzahl im Leitungsband nimmt ab, bis das Gleichgewicht hergestellt ist, das heißt, genau so viel Elektronen in die Haftstellen fallen wie abgelöst werden. Das hat zur Folge, daß gleichzeitig eine Abnahme der Lumineszenzintensität eintritt, bis die Haftstellen aufgefüllt sind. Durch das sekundäre Haften entsteht auf ähnliche Weise wie bei der Aufhellung ein Maximum. Da die Auffüllung der Haftstellen zu Beginn jeder Anregung stattfindet, sollte auch hier der Anstieg der Lumines-

zenz auf den normalen Wert ungefähr den Anklingskurven zu Beginn der Anregung entsprechen. Sind die Haftstellen wieder aufgefüllt, kann der Effekt von neuem hervorgerufen werden.

Experimentelle Bestätigungen der theoretischen Deutung

Betrachten wir noch einmal die Abb. 3 und versuchen sie nach dieser Modellvorstellung zu deuten. Beim Einschalten des US-Feldes wurden die Elektronen aus den Haftstellen ausgetrieben. Wird die US-Energiedichte herabgesetzt, so werden einige Haftstellen freigegeben und aufgefüllt, wodurch die 1. Löschung entstand. Wird das US-Feld ganz abgeschaltet, können alle Haftstellen aufgefüllt werden, wodurch sich die 2. Löschung ergab. Ebenso wird bei schrittweiser Erhöhung der US-Energiedichte (USE) nur ein Teil der Haftstellen entleert.

In dem nächsten Photogramm (Abb. 8) finden wir eine Bestätigung für das sekundäre Haften der Elektronen und die Übereinstimmung der An- und Abklingskurven bei der Beschallung. Wir erkennen das langsame Anklingen der Lumineszenz. Die Aufhellung, d. h. die Austreibung aller Elektronen und die Löschung, d. h. die Auffüllung der Haftstellen. Nun wird die Anregung unterbrochen. Man erhält das Abklingen der Phosphoreszenz. Während dieses Abklingens wird einmal mit geringer USE beschallt, d. h. die Elektronen werden aus den nahen Hafttermen ausgetrieben. Da sie nun leer sind, sollte bei einer zweiten nachfolgenden Beschallung mit gleicher Energie keine Aufhellung mehr eintreten. Da sie aber deutlich festzustellen ist, können nur Hafterlektronen aus den tieferen Termen nachgefolgt sein. Die entsprechenden Kurvenstücke lassen sich, wie in der Modellvorstellung gefordert, direkt zur Deckung bringen.

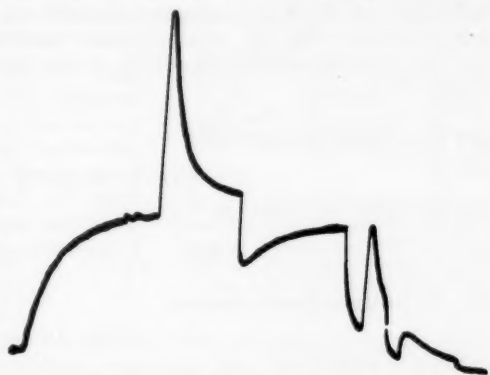


Abb. 8. Anklingen der Lumineszenz, Schalleffekt und wiederholte Ausleuchtung während des Abklingens eines nachleuchtenden Zinksulfidschirmes

Berechnung der Aufhellung aus der Lumineszenzintensität

Versuchen wir die Aufhellung ΔL^+ aus der Lumineszenzintensität mit Hilfe der Modellvorstellung zu berechnen. Danach ist ΔL^+ ein Maß für die Anzahl der aus den Hafttermen abgelösten Elektronen \bar{h} . Je größer die Zahl der abgelösten Elektronen, desto größer wird auch die Aufhellung ΔL^+ , so daß die Voraussetzung

$$\bar{h} = p \Delta L^+ \quad (2)$$

(p = Proportionalitätsfaktor)

gelten muß. Die Zahl der abgelösten Elektronen hängt aber von der Anzahl der Haftelektronen ab, und diese ist durch die Anregung bzw. die dadurch hervorgerufene Lumineszenzintensität bestimmt.

Betrachten wir die Zusammenhänge dieser Größen, wie sie von der Reaktionskinetik her bekannt sind (15, 16), so finden wir für die Änderung der Elektronenkonzentration (n^-) im Leitungsband die Differentialgleichung:

$$\frac{dn^-}{dt} = Z - \delta(H - h^-) n^- - \beta n^- a^+. \quad (3)$$

Im stationären Zustand gilt:

$$\frac{dn^-}{dt} = 0. \quad (4)$$

Außerdem ergibt sich im stationären Zustand des Systems durch das US-Feld eine Aufhellung ΔL_S^+ . Sie ist proportional den Haftelektronen h^- , die sich während des dynamischen Gleichgewichts in den Haftstellen befinden:

$$h^- = p \Delta L_S^+. \quad (5)$$

Aus (1–5) folgt unmittelbar:

$$Z = \delta H n^- - \delta n^- p \Delta L_S^+ + L$$

und mit $\delta H n^- = a$ und $(\delta n^-) = b$ gilt:

$$\Delta L^+ = \frac{1}{b p} (a + L - Z). \quad (6)$$

Mit der unteren Randbedingung

$$\Delta L^+ = 0 \text{ für } L = 0$$

ergibt sich sofort

$$a = Z. \quad (7)$$

Die Größe von $b p$ erhalten wir aus der oberen Randbedingung. Die Aufhellung ΔL_S^+ nimmt einen maximalen Wert k an, wenn alle Haftstellen, die von der benutzten US-Energiedichte erreicht werden, schon besetzt sind. Das wird von einer bestimmten Grenzintensität L_g an der Fall sein. Demnach gilt:

$$\Delta L_S^+ = k \text{ für } L \geq L_g.$$

Aus (6) und (7) folgt dann:

$$b p = \frac{L_g}{k}. \quad (8)$$

Setzt man (8) und (7) in (6) ein, so wird:

$$\Delta L_S^+ = \frac{k L}{L_g}.$$

Bei konstanter Ultraschallenergie ist auch L_g konstant, d. h.:

$$\frac{k}{L_g} = c = \text{const.},$$

woraus allgemein für die Aufhellung

$$\Delta L_S^+ = \begin{cases} c L & \text{für } L \leq L_g \\ k & \text{für } L \geq L_g \end{cases} \quad (9)$$

folgt. Die Aufhellung ΔL_S^+ kann danach für jedes L berechnet werden, wenn einmal c und k bestimmt sind.

In der Abb. 9 sind Ausmessungen von ΔL^+ in Abhängigkeit von der Lumineszenzintensität L für verschiedene US-Energiedichten (USE) bei 2 min. Vorbelichtung wiedergegeben. Die Kurven sind untereinander nicht vergleichbar, da jeweils eine andere SEV-Verstärkung benutzt werden mußte. Sie bestätigen aber den durch (9) angegebenen Zusammenhang zwischen ΔL_S^+ und L .

Berechnung der Aufhellung in Abhängigkeit von der Vorbelichtung

Die Auffüllung der Haftstellen nach Beendigung der Schalleinwirkung benötigt einige Zeit. Folgt eine zweite Beschallung schnell hinterher, so sind die Haftstellen noch nicht der Anregung entsprechend aufgefüllt, und ΔL^+ ist kleiner. Das heißt ΔL^+ ist von der Vorbelichtung abhängig. Wir benutzen wieder die Voraussetzung:

$$\bar{h}^- = p \Delta L^+$$

und führen diese in die aus der Reaktionskinetik bekannten Differentialgleichung für die Änderung der Haftelektronenzahl ein. Sie lautet:

$$\frac{d\bar{h}^-}{dt} = \delta(H - \bar{h}^-) n^- - \varepsilon \bar{h}^-.$$

Setzt man wieder $\delta H n^- = a$ und $\delta n^- + \varepsilon = b$ und integriert, so erhält man nach Einsetzen von $\bar{h}^- = p \Delta L^+$ und bei Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\Delta L^+ = 0 \text{ für } t = 0$$

und

$$\Delta L^+ = \Delta L_{St}^+ \text{ für } t \rightarrow \infty$$

eine Gleichung der Form

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta L^+}{\Delta L_{St}^+} \right) = -b t \quad (10)$$

oder

$$\Delta L^+ = \Delta L_{St}^+ (1 - e^{-bt}). \quad (11)$$

In halblogarithmischen Koordinaten ergibt die graphische Darstellung nach der Gl. (10) eine Gerade mit der Steigung $-b$. Dieses b stellt eine allgemeine Übergangszahl für die Haftterme dar und erfaßt alle Übergänge bei denen die Haftterme mitwirken.

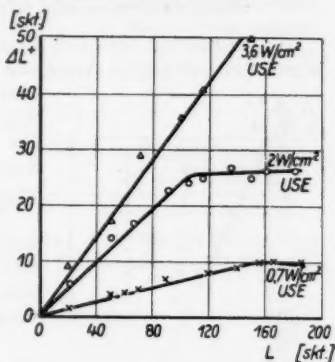


Abb. 9. Zunahme des Schalleffektes (Aufhellung ΔL^+) mit der Lumineszenzintensität (L) des Leuchtschirmes bei verschiedenen Schallenergien. (ZnS · CdS/Cu; 2 min. Vorbelichtung)

Eine genauere Untersuchung ergibt für b bei

reiner Aktivatoranregung ohne Reemission $b = \delta n^-$

Aktivatoranregung mit Reemission $b = \delta n^- + \varepsilon$

Grundgitteranregung mit Reemission $b = \delta n^- + \varepsilon + \kappa n^+$.

Experimentell läßt sich diese Beziehung leicht prüfen. Ein Leuchtschirm wurde bei konstanter Anregung stets mit gleicher US-Energiedichte beschallt

und die Zeit zwischen den Beschallungen, also die Vorbelichtungszeit, immer mehr verkürzt. Die Aufhellungen ΔL^+ wurden im Photogramm ausgemessen und der Gleichung gemäß aufgetragen.

Die nächste Abbildung (Abb. 10) zeigt die logarithmische Darstellung einer solchen Messung und bestätigt die Beziehung (10). Die Anregung war so gewählt, daß nach 300 sec. Sättigung erreicht war.

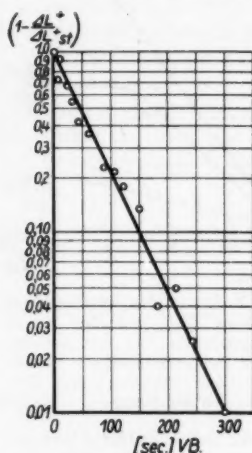


Abb. 10. Halblogarithmische Darstellung der experimentell gemessenen Aufhellung bei einem ZnS/Cu-Leuchtschirm

Berechnung der Aufhellung in Abhängigkeit von der US-Intensität

Die Aufhellung ΔL^+ ist von der US-Energiedichte (USE) abhängig, weil die Hafelektronen in verschiedener energetischer Tiefe unter dem Leitungsband haften. Die Zahl der Hafelektronen h^- , die bis zu einer bestimmten energetischen Tiefe E abgelöst werden¹⁶⁾, ergeben sich aus:

$$h^- = \varepsilon \int_{E=0}^E h_E^- dE.$$

Setzen wir für die abgelösten Hafelektronen nach Voraussetzung (2) wieder $h^- = p \Delta L^+$, so folgt mit der mittleren Ablösewahrscheinlichkeit ε :

$$\Delta L^+ = \frac{1}{p} \varepsilon \int_{E=0}^E h_E^- dE. \quad (12)$$

Wird nun die Hafelektronenverteilung

$$h_E^- = e^{-\varepsilon E}$$

angesetzt, so folgt unter Berücksichtigung der Randbedingungen $\Delta L^+ = 0$ für $E = 0$ und $\Delta L^+ = \Delta L_S^+$ für $E \rightarrow \infty$ nach Integration von (12) leicht:

$$\Delta L^+ = \Delta L_S^+ (1 - e^{-\varepsilon E}) \quad (13)$$

oder

$$\ln(1 - \Delta L^+ / \Delta L_S^+) = -\varepsilon E.$$

¹⁶⁾ I. Broser u. R. Warminsky, Z. Physik 133, 340–361 (1952).

Die experimentelle Überprüfung dieser Gleichung ist möglich, wenn die Beschallungen an einem Leuchtschirm mit gleicher Vorbelichtung, gleicher Anregung und Akopplung aber verschiedener US-Energiedichte durchgeführt werden. Die Abb. 11 zeigt $\ln(1 - \Delta L^+ / \Delta L_s^+)$ in Abhängigkeit von der abgestrahlten USE für einen ZnS/Cu- und ZnS · CdS/Cu-Leuchtschirm aufgetragen.

Faßt man die Beziehungen (13), (11) und (9) in eine Darstellung zusammen, so ergibt sich die Aufhellung ΔL^+ in Abhängigkeit von der Lumineszenzintensität L , der US-Intensität E und der Vorbelichtungszeit t :

$$\Delta L^+ = \begin{cases} c L (1 - e^{-cE}) (1 - e^{-bt}) & \text{für } L \leq L_g \\ k (1 - e^{-cE}) (1 - e^{-bt}) & \text{für } L \geq L_g \end{cases} \quad (14)$$

Berechnung der Löschung

Nach der geschilderten Modellvorstellung über den Mechanismus der beobachteten Schalleffekte wird die Löschung bzw. Verdunklung nach Beendigung der Schalleinwirkung dadurch hervorgerufen, daß die entleerten Haftstellen wieder aufgefüllt werden. Die Anzahl der in die leeren Haftstellen fallenden Elektronen sollte danach der Zahl der vorher befreiten Elektronen entsprechen, so daß gilt:

$$\Delta L^+ = k \Delta L^-$$

(k = Proportionalitätsfaktor).

Diese Beziehung erlaubt, die Gleichungen, die für die Aufhellung aufgestellt wurden, in Gleichungen für die Löschung zu verwandeln. So erhält man z. B. für die Abhängigkeit von der Vorbelichtungszeit:

$$\Delta L^- = \Delta L_{st}^- (1 - e^{-bt}) \quad (15)$$

oder

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta L^-}{\Delta L_{st}^-} \right) = -bt. \quad (16)$$

Die folgende Abb. 12 gibt Ausmessungen der Löschungen in Abhängigkeit von der Vorbelichtungszeit wieder und bestätigt die aufgestellte Beziehung. Ebenso gelingt die Übertragung für die Abhängigkeit von der US-Energie und der Lumineszenzintensität.

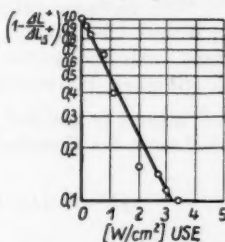
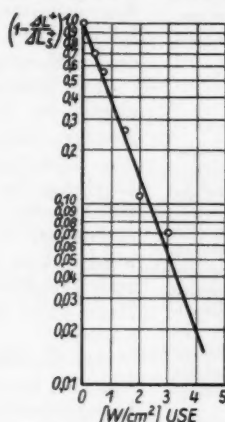


Abb. 11. Logarithmische Darstellung von $(1 - \Delta L^+ / \Delta L_s^+)$ für ZnS/Cu (oben) und ZnS · CdS/Cu (unten) in Abhängigkeit von der US-Energiedichte

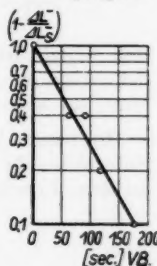
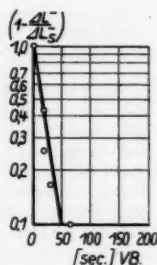


Abb. 12. Halb-logarithmische Darstellung der Löschungen ΔL^- in Abhängigkeit von der Vorbelichtung

Theoretische Deutung des Ultraschalleffektes für nichtnachleuchtende Zinksulfid-Leuchtschirme

Versuchen wir nun eine theoretische Deutung des US-Effektes bei nichtnachleuchtenden Substanzen unter der Voraussetzung, daß der Ultraschall auf nachleuchtende und nichtnachleuchtende Substanzen in gleicher Weise einwirkt. Das geschilderte vereinfachte Bändermodell ändert sich bei den nichtnachleuchtenden Substanzen nur insofern, daß fast alle Übergänge von den Haftstellen in das Leitungsband und umgekehrt wegfallen. Damit gibt es keine Haftenlektronen und somit auch kein langes Nachleuchten bei diesen Stoffen. Die Ultraschalleinwirkung besteht aber darin, daß durch sie energetisch unter dem Leitungsband liegende Elektronen in dieses überführt werden.

Da man aber annehmen muß, daß der Ultraschall auf alle Leuchtstoffe in gleicher Weise einwirkt, gibt es in diesem Modell keine befriedigende Deutung des US-Effektes für die nichtnachleuchtenden Substanzen. Nimmt man jedoch

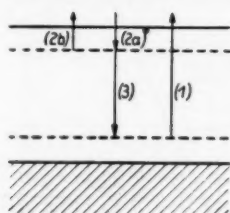


Abb. 13. Modell zur Erklärung des Schalleffektes bei nichtnachleuchtenden Substanzen. (1) Anregung, (2a) Übergang in angeregte Terme unterhalb des Leitungsbandes, (2b) Reemission der Elektronen bei Beschallung, (3) Lumineszenzprozess

sich schon mit $3,6 \text{ W/cm}^2$ Ultraschallintensität bei geringer Anregung mit dem Auge eine solche vollständige Löschung beobachten. Diese Löschung kann zur akustisch-optischen Bildwandlung leicht ausgenutzt werden.

In diesem Modell gelingt in gleicher Weise wie bei den nachleuchtenden Substanzen die Berechnung der Energieabhängigkeit der Löschung und führt zu dem Ergebnis:

$$\Delta L^- = \Delta L_s^- (1 - e^{-\epsilon E})$$

oder

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta L^-}{\Delta L_s^-} \right) = -\epsilon E. \quad (17)$$

¹⁷⁾ Ein ähnlicher Lumineszenzprozess wurde bereits von J. Lambe und C. C. Klick¹⁸⁾ bei der Deutung des Ultrarotefektes angenommen.

¹⁸⁾ J. Lambe u. C. C. Klick, Physic. Rev. **98**, Nr. 4, 909 (1955).

Diese Gleichung wird experimentell in der Abb. 14 bestätigt, in der die Lös-
schungen für einen ZnS/Ag- und einen ZnS · CdS/Ag-Leuchtschirm in Ab-
hängigkeit von der abgestrahlten
Ultraschallenergie (USE)
entsprechend aufgetragen sind.

Die aufgezeigten charakteristi-
schen Veränderungen der Lumi-
neszenzintensität durch Ultra-
schalleinwirkung lassen sich mit
Hilfe der geschilderten Modellvor-
stellung quantitativ auswerten.
Sie gestatten experimentell über-
prüfbare Gleichungen aus den be-
kannten Differentialgleichungen
der Reaktionskinetik abzuleiten
und eröffnen die Möglichkeit, in
der Reaktionskinetik benutzte
Konstanten zu bestimmen.

Die vorstehende Arbeit ist ein
Teil aus meiner Dissertation
(wesentlich verkürzt). Die Arbeiten
wurden auf Anregung von Frau
Dozent Dr.-Ing. habil. Herforth
an der Karl-Marx-Universität
Leipzig begonnen und am Institut
für angewandte Radioaktivität, Leipzig beendet. Herrn Professor Dr. Weiß
und besonders Frau Dr. Herforth danke ich für die Unterstützung.

Leipzig, Institut für angewandte Radioaktivität im Ministerium für
Chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1957.

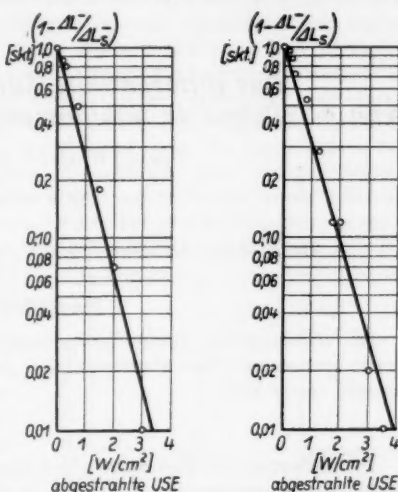


Abb. 14. Halblogarithmische Darstellung
der Löschung ΔL bei nicht nachleuchtenden
Schirmen (ZnS/Ag und ZnS · CdS/Ag) in
Abhängigkeit von der US-Energiedichte

Das differentielle Anregungsvermögen von α -Teilchen in lumineszenzfähigen Kunststoff-Folien

Von F. W. Geck und W. Hanle

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Das differentielle Anregungsvermögen von α -Teilchen in Polystyrolfolien wurde gemessen. Das Maximum der Anregung liegt bei einer α -Teilchenenergie von 4 MeV.

Die differentielle Ionisation (Braggsche Kurve) durch α -Teilchen ist in zahlreichen Gasen gemessen worden (z. B. ¹⁾). Für feste Körper ist nur eine Messung an CdS bekannt^{2) 3)}. Das differentielle Anregungsvermögen wurde schon oft in Gasen, dagegen noch nie in festen Körpern bestimmt. Die Schwierigkeit besteht darin, daß infolge des hohen Bremsvermögens fester Stoffe die Leuchtstoffschicht sehr dünn sein muß.

Das differentielle Anregungsvermögen wurde nun in lumineszenzfähigen Polystyrolfolien gemessen. Die Folien dürfen nur einen sehr geringen Teil der α -Teilchenenergie absorbieren und müssen trotzdem eine ausreichende, noch gut meßbare Lumineszenz geben. Dies wurde durch einen Zusatz von 1 Gew.-% Hydrochinondikarbonsäurediäthylester zu Polystyrol erreicht, einem Fluoreszenzstoff, der besonders intensiv leuchtet und in Polystyrol ein Emissionsmaximum bei 4575 Å besitzt⁴⁾. In diesem Bereich ist auch der zur Lichtintensitätsmessung benutzte Photosekundärelektronenverstärker 1 P 21 am empfindlichsten. Das so angefärbte Polystyrol wurde in Xylol gelöst und auf eine saubere Wasserfläche gegossen. Das Lösungsmittel verdunstet, und man erhält einen sehr dünnen Polystyrolfilm, den man leicht abheben und über einen kleinen Metallrahmen spannen kann. Diese Folien können so dünn hergestellt werden, daß sie in reflektiertem Licht Interferenzfarben zeigen. Sie sind also weniger als 1 μ dick, d. h. sie bremsen α -Teilchen nur so stark ab wie 0,2 cm Luft. Der Energieverlust beträgt höchstens 200 keV bei einer Energie oberhalb 1 MeV⁵⁾.

¹⁾ W. Riezler u. A. Rudloff, Ann. Physik (6) **15**, 224 (1955).

²⁾ Chr. Gerthsen u. W. Kolb, Z. Naturf. **8a**, 315 (1953).

³⁾ W. Kolb, Ann. Physik (6) **14**, 397 (1954).

⁴⁾ H. Hinrichs, Z. Naturf. **9a**, 617 (1954).

⁵⁾ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage Bd. 1/5 (1952), S. 315—319, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

Die Versuche wurden im Vakuum ausgeführt, um Lumineszenzanregung der Luft auszuschließen. Die von einem Poloniumpräparat von 0,5 mC ausgehenden α -Teilchen wurden durch eine leicht austauschbare Al-Folie auf eine durch die Dicke des Aluminiums bestimmte Energie abgebremst und traten dann durch die Polystyrolfolie hindurch. Danach liefen sie sich in einem Glimmerfenster tot. Die in der Polystyrolfolie angeregte Lumineszenzintensität wurde mit einem Photosekundärelektronenverstärker gemessen. Die durch Luftreste und die im Glimmerfenster hervorgerufene Störlumineszenz wurde in einer gesonderten Meßreihe ermittelt und jeweils von der Lumineszenz der Probe abgezogen. Durch probeweises Einschalten von Polystyrolfolien dieser Dicke zwischen Strahlungsquelle und Aluminiumfolie wurde kontrolliert, daß die Bremsung in der Polystyrolfolie selbst vernachlässigbar schwach war. Der Anteil der Störlumineszenz betrug etwa 5%. Zur Abbremsung der α -Teilchen wurden Aluminiumfolien von 3μ und 5μ Dicke und deren Kombinationen verwendet.

Die Abbildung zeigt die gemessene Lumineszenzintensität der Polystyrolfolie als Funktion der Restenergie der α -Teilchen. Das Maximum der Lumineszenz liegt bei einer α -Teilchenenergie von 4,1 MeV, also wesentlich höher als bei den Bragg'schen Kurven für die Ionisation in Gasen¹⁾⁵⁾. Bei den Messungen von Gerthsen und Kolb²⁾³⁾ an Cd-Kristallen liegt das Maximum bei einer Energie von 1 MeV, also ebenfalls bei wesentlich niedrigerer Energie.

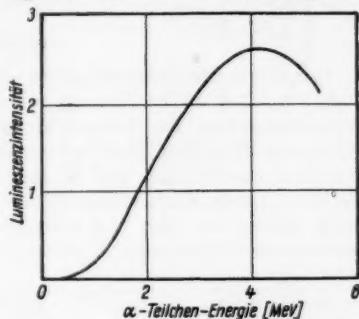


Abb. 1. Differentielle Anregung in Polystyrol durch α -Teilchen

Die zunächst unerwartet hohe optimale Bewegungsenergie für die Anregung der Leuchtstoffe in Polystyrol kann darauf beruhen, daß die Leuchtstoffmoleküle hierbei nicht direkt angeregt werden, sondern primär die Energie an die Grundstoffmoleküle abgegeben und erst durch einen noch nicht im einzelnen bekannten Übertragungsmechanismus an die Leuchtstoffmoleküle weitergeleitet wird. Wie kompliziert dieser Mechanismus ist, geht daraus hervor, daß der Energieaufwand für die Emission eines Lichtquanten von 3 eV hier mehrere 100 eV beträgt.

Wir danken der Forschungsgemeinschaft herzlich für die Überlassung von Apparaten.

Gießen, Physikalisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1957.

Zur Rückstreuung von Elektronen im Energiebereich von 10 bis 100 keV

Von **Helmut Kanter**

Mit 16 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Gerichtete Elektronenstrahlen mit einer Primärenergie von 10, 30, 50 und 70 keV werden an Al, Cu, Ag und Au gestreut und dabei die Energie- und Winkelverteilung der Streuelekttronen gemessen. Aus den Meßergebnissen lassen sich für einen Elektronenstrahler, der die Elektronen richtungsisotrop emittiert, die Energie- und Winkelverteilung der rückgestreuten Elektronen sowie der totale Rückstreuoeffizient errechnen. Die Ergebnisse dieser Rechnung werden mit den von anderen Autoren in verschiedenerlei Geometrie gemessenen Rückstreuoeffizienten verglichen.

1. Einleitung

Die Rückstreuung von Elektronen aus der Präparatunterlage spielt bei der absoluten Zählung von Betateilchen ebenso wie bei der Betaspektroskopie eine entscheidende Rolle. Insbesondere im Bereich niedriger Energien können die Meßresultate ganz erheblich verfälscht werden. Der Rückstreuoeffizient ist daher von verschiedenen Autoren für verschiedene Betastrahler, verschiedene Materialien und verschiedene geometrische Anordnungen der Zählapparatur gemessen worden. Die Meßergebnisse weichen stark voneinander ab, sie sind sehr empfindlich von der Geometrie der Meßanordnung abhängig.

Rückstreuoeffizienten können auch gewonnen werden aus der Energie- und Richtungsverteilung der Streuung monokinetischer Elektronen, wenn man diese Verteilungen über den einer Messung zugrunde liegenden Raumwinkelbereich und über das Energiespektrum integriert. Über derartige Verteilungen liegen allerdings bisher nur relativ wenige Untersuchungen vor. Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, die Streuung monoenergetischer Elektronenstrahlen an Streuern verschiedener Ordnungszahl in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Elektronenenergie im Bereich unterhalb 100 keV zu untersuchen und aus den Meßwerten auf die Rückstreuung, herrührend von richtungsisotropen Strahlern auf einer Unterlage, unter verschiedenen geometrischen Bedingungen zu schließen. Da für die Elektronen dieses Energieintervalls die Eindringtiefe sehr gering ist, wird nur mit „sättigungsdicken“ Schichten gearbeitet.

2. Meßapparatur

Die Streukammer (Abb. 1) besteht aus einem geflanschten, mit Boden und Deckel verschraubten Rohr von 40 cm lichter Weite und 25 cm Länge. In der Mitte der Kammer trifft ein Elektronenstrahl auf den Streuer (b). Der Elektronenstrahl wird in einem Fernfokussystem (a) nach Steigerwald (Zeiß - AEG - Elektronenmikroskop) erzeugt und hat am Streuer bei Beschleunigungsspannungen von 20 bis 80 kV einen Durchmesser von etwa 1 mm. Für Energien bis herab zu etwa 8 keV sorgt eine zusätzliche elektrische Linse vor dem System für einen Strahldurchmesser unter 2 mm. Die Beschleunigungsspannung wurde einer kommerziellen, stabilisierten Röntgenanlage entnommen. Der elektronisch stabilisierte Strahlstrom (10^{-5} A) konnte durch die Spannung am Wehnelt-Zylinder des Fernfokussystems auf $\pm 1\%$ genau eingestellt werden.

Die Energieverteilung der vom Streuer (b), einem Metallzylinder mit schräger Stirnfläche, gestreuten Elektronen wird in einem engen Winkelbereich vom Analysator (d) gemessen. Die Justierung erfolgte so, daß erstens die Längsachse des Streuers und die Elektronenstrahlrichtung zusammenfallen, zweitens die Achse, um die der Analysator geschwenkt werden kann, den Elektronenstrahl in der Stirnfläche des Streuers senkrecht schneidet, und drittens die optische Achse des Analysators diesen Zentralpunkt trifft. Mit dem Winkel der Stirnfläche des Streuers zur Strahlrichtung liegt der Einfallswinkel fest. Da der Streuer um seine Längsachse unter Wahrung des Einfallswinkels mit einem Schneckengetriebe (c) gedreht werden kann, ist mit dem Analysator jede vom Streuzentrum ausgehende Richtung im Halbraum über der Stirn-

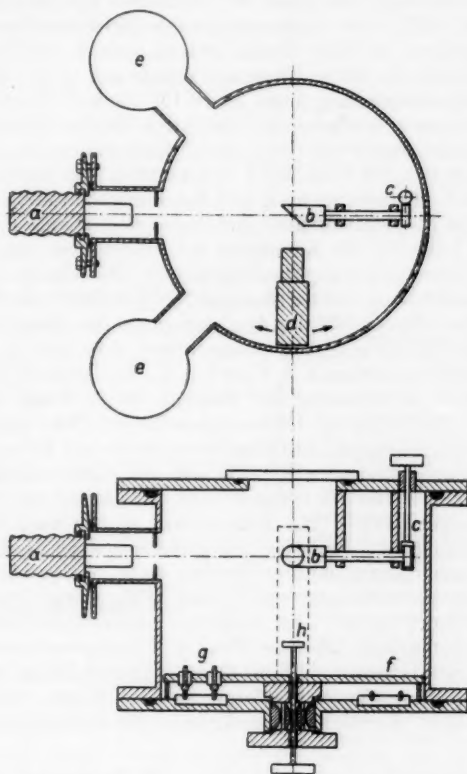


Abb. 1. Streukammer. a Hochspannungsisolator mit Strahlerzeuger. b Streuer. c Drehvorrichtung. d Analysator. e Pumpen. f Drehbarer Teller. g Spannungszuführung für den Analysator. h Verschiebbarer Drehstab

Um ein genügend genaues Bild der Streuverteilung im Halbraum über der Streufläche zu erhalten, wurde in der Einfallsebene (Hauptschnitt I), in der zu dieser und der Streuoberfläche senkrechten Ebene (Schnitt III) und in den beiden unter 45° zu diesen verlaufenden Ebenen (Schnitt II) gemessen. Der Streuwinkel ϑ der Elektronen, gemessen zur Normalen der Streufläche, wurde in den einzelnen Meßebenen von etwa 15° zu 15° geändert. An vier Streumaterialien (Al, Cu, Ag, Au, Z = 13, 29, 47, 79) wurde so die Energie- und Winkelverteilung der Streuelektroden beobachtet bei Primärenergien von $E_0 = 10, 30, 50$ und 70 keV und unter den Einfallswinkeln $\gamma = 0, 25, 55$ und 80° . Der Primärstrom betrug stets 10^{-5} A. Da der geringen Auffängerströme wegen die

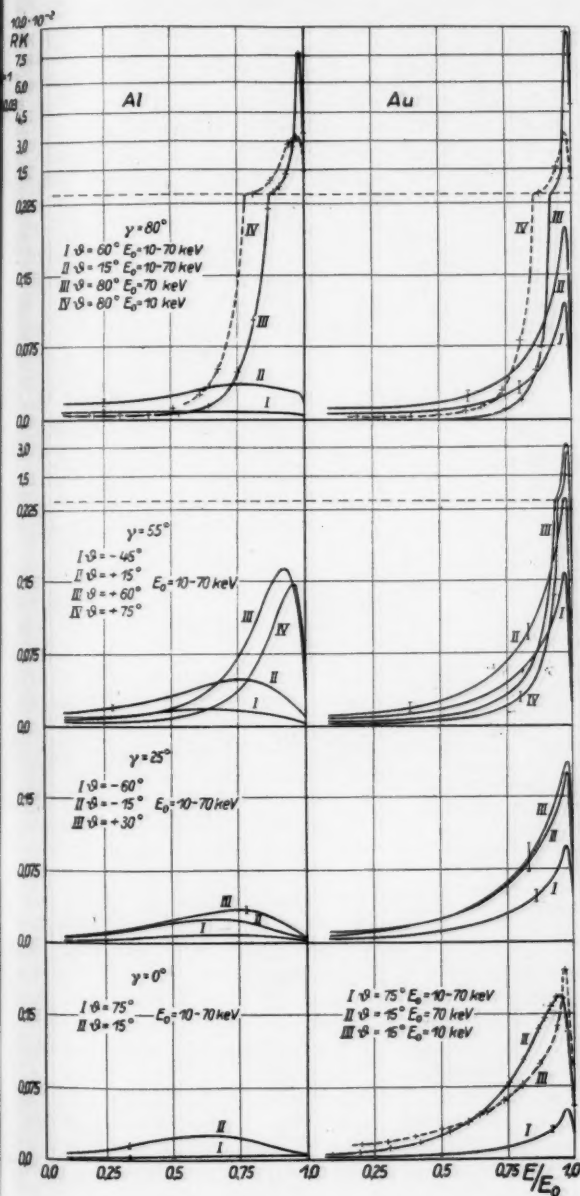


Abb. 2. Energieverteilung gestreuer monoenergetischer gerichteter Elektronenstrahlen. Streusubstanz ist Al und Au. Parameter sind der Einfallswinkel γ und der Streuwinkel ϕ im Hauptschnitt. Als Abszisse ist E/E_0 aufgetragen, als Ordinate der Rückstreuungskoeffizient (RK) $I_{\text{streu}}/I_{\text{strahl}}$ bezogen auf die Raumwinkel-einheit und das Energieintervall $0,03 E_0$. Da die Messungen mit $\Delta E/E = \text{konst.}$ ausgeführt wurden (Folge des elektrischen Ablenkfeldes), mußten alle Meßwerte mit E_0/E multipliziert werden, um auf ein im ganzen Energiebereich konstantes Energieintervall zu kommen. Die Kurven stellen allgemein das Mittel für $E_0 = 10$ bis 70 keV dar, die größten Abweichungen der Verteilungen für $E_0 = 10$ keV und $E_0 = 70$ keV sind durch Fehlerstriche angezeigt

Meßgenauigkeit bei kleinen Energien der Streuelekttronen zu sehr abnahm (das erfaßte Energieintervall, welches proportional zur Energie ist, wurde zu klein), wurden alle Spektren bei 2 keV abgebrochen und zur weiteren Auswertung für den Bereich bis $E = 0$ als konstant angenommen. Ein Blick auf die gemessenen Spektren zeigt, daß dieses Verfahren erlaubt ist.

Abb. 2 zeigt als Beispiel die Energiespektren der Streuelekttronen für Al und Au, gemessen im Hauptschnitt I bei verschiedenen Einfallswinkeln γ . Parameter der Kurven sind der Streuwinkel θ und die Energie des Primärstrahls. Da in den meisten Fällen die

Kurvenform von der Primärenergie nur innerhalb der Fehlergrenzen abhing, wurde jeweils nur eine Meßkurve eingezeichnet und die Maximalabweichung der Kurven verschiedener Energie durch einen Fehlerpfeil angegeben. Für $\gamma = 80^\circ$ ist der Unterschied in den Spektren für $E_0 = 10$ keV und $E_0 = 70$ keV größer. Hier zeigt sich deutlich die Eigenschaft aller gemessenen Kurven: bei kleinen E/E_0 -Werten liegen die Rückstreuwerte für kleine Primärenergie, bei großen E/E_0 -Werten die für große Primärenergie niedriger.

Die Gesamtzahl der rückgestreuten Elektronen wird mit kleiner werdendem Einfallswinkel kleiner; die Rückstreuung ist am größten bei „Spiegelung“ $\theta = \gamma$. Gold reflektiert im Bereich kleinen Energieverlustes erheblich stärker als Aluminium; für Energieverluste, die größer als $0,5 E_0$ sind, ist der Unterschied unerheblich.

Wegen der Breite ($\Delta E/E = 0,03$) und der Trapezform des im Energieanalysator gemessenen Energieintervalls sind die Kurven vor allem im Bereich großer Steigung und Krümmung mit einem Fehler behaftet, spitze und hohe Maxima sind etwas eingeebnet. Der Wert des

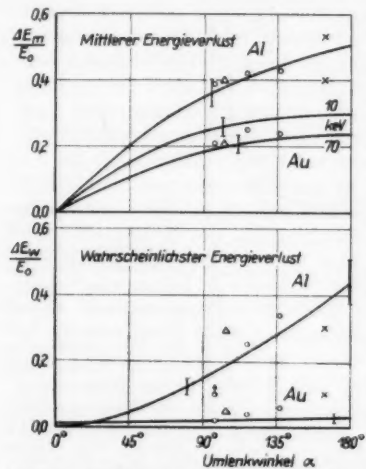


Abb. 3. Mittlerer und wahrscheinlichster Energieverlust gestreuter monoenergetischer gerichteter Elektronenstrahlen als Funktion des Umlenkwinkels. Parameter ist die Streusubstanz. Über die Primärenergie wurde, wenn nicht anders angegeben, gemittelt. Die Fehlergrenzen geben die Streuung der errechneten oder gemessenen Punkte um die Kurve an. Mit eingezeichnet sind Meßpunkte von Kulenkampff und Rüttiger²⁾ (○), Brand¹⁾ (×) und Bothe³⁾ (△)

Rückstreuoeffizienten (RK) für $E/E_0 = 1$ ist wegen dieser Tatsache und darüberhinaus, weil das Verhältnis von Beschleunigungs- zu Ablenkspannung am Analysator nur auf etwa 1 bis 1,5% genau bestimmt werden konnte, unsicher. Ob für $E/E_0 = 1$ ein endlicher Wert des RK vorliegt, oder nicht läßt sich daher experimentell nicht entscheiden.

In Abb. 3 sind der mittlere und der wahrscheinlichste Energieverlust für Al und Au bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen der Primärelektronen als Funktion des „Umlenkwinkels in der Einfallsebene“ $\alpha = \pi - (\gamma + \theta)$ aufgetragen. Innerhalb der Fehlergrenzen sind diese Verluste unabhängig vom Einfallswinkel γ .

3.2 Einfluß der Oberfläche der Streuer

Sämtliche Streuflächen waren poliert. Ausheizen erschien unnötig, da die Oberflächenschicht mit ihrem Einfluß auf die Austrittsarbeit nur für Sekundärelektronen unterhalb 2 keV eine Rolle spielen. In diesem Energiebereich wurde jedoch nicht mehr gemessen. Nach der Bestrahlung zeigte sich auf der Oberfläche ein „Brennfleck“ (10^{-5} A auf etwa 1 mm^2 , Druck im Rezipienten $p \approx 10^{-5}$ torr), dessen Einfluß untersucht werden mußte. Zu diesem Zweck wurde, nachdem im Laufe von etwa 1 min einige Meßpunkte aufgenommen waren, die Oberfläche mit höherem Strom bestrahlt (etwa $\frac{1}{2}$ h), und daraufhin die Meßpunkte nochmals kontrolliert. Mit 10 keV Primärenergie (bei kleinen Energien wird am ehesten eine Abweichung zu erwarten sein) trat lediglich bei Gold für $\gamma = 80^\circ$ eine geringfügige Änderung in dem Sinne ein, daß die Höhe des Maximums der Verteilung etwas kleiner wurde, dagegen die Werte für große Energieverluste etwas anstiegen, also die Fläche unter den Kurven praktisch konstant blieb.

Um den Einfluß der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen, wurden die polierten Flächen mit Pariser Rot geschmirgelt, bis sie blind wurden. Die Energiespektren zeigten danach die gleiche Gestalt, jedoch ging die Höhe der Maxima für $\gamma = 80^\circ$ erheblich, für $\gamma = 55^\circ$ schwächer zurück, der Anstieg im Bereich kleiner E/E_0 -Werte war dagegen unwesentlich. Die größten Abweichungen traten bei Gold mit $\gamma = 80^\circ$ auf (Abb. 4). Der Einfluß auf die Gesamtzahl der rückgesteuerten Elektronen wird weiter unten angegeben.

Diese Wirkung der Aufrauung der Oberfläche ist verständlich: bei streifendem Einfall wird der effektive Einfallswinkel durch die Rauigkeit verkleinert, die Zahl der Elektronen geringen Energieverlustes und kleinen Umlenkungswinkels geht damit zurück. Die Stellen, an denen die Elektronen mit kleinerem Einfallswinkel auftreffen, werden mehr Elektronen direkt (kleiner Energieverlust) unter größerer Ablenkung in den Raum streuen, die Zahl der Teilchen mit größerem Umlenkungswinkel steigt an. Außerdem wird die Diffusion im Metall begünstigt, so daß auch die Zahl der rückgestreuten Elektronen mit großem Energieverlust (alle Streuwinkel) größer wird.

Für Aluminium ist der Einfluß geringer, da der Streuprozess sich offenbar mehr in das Innere des Metalles hinein erstreckt.

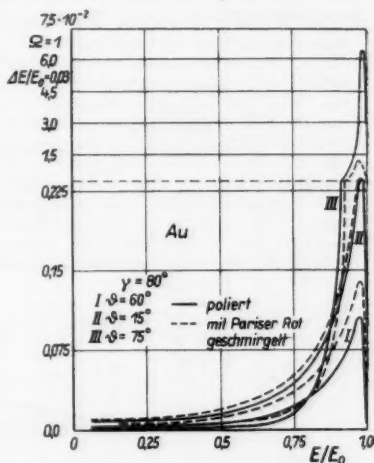


Abb. 4. Unterschied der Energieverteilungen der an verschiedenen Oberflächen gestreuten monoenergetischen gerichteten Elektronenstrahlen. Streusubstanz: Au. Primärenergie: 50 keV. Einfallswinkel $\gamma = 80^\circ$. Parameter ist der Streuwinkel θ

3.3 Aus den Meßwerten abgeleitete Größen

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich weitere Angaben gewinnen:
 a) Die Energieverteilung im Halbraum $\Omega = 2\pi$ erhält man, indem für jedes Energieintervall für 1. monoenergetischen gerichteten Strahl über den Streuwinkel ϑ integriert wird, 2. für monoenergetischen richtungsisotropen Strahler (Definition siehe 3.312) zusätzlich noch über den Einfallswinkel γ integriert wird. Die Integration über die Energie ergibt für 1. und 2. jeweils den totalen RK (3.33). b) Um zur Winkelverteilung zu gelangen, ist zunächst für jede Meßrichtung über die Energie zu integrieren. Man erhält so 1. die Winkelverteilung für monoenergetische gerichtete Strahlen, 2. nach Integration über den Einfallswinkel γ die Winkelverteilung eines monoenergetischen isotropen Strahlers.

3.31 Energieverteilung im Halbraum $\Omega = 2\pi$

3.311 Monoenergetischer gemessener Strahl: Die Summation über den Streuwinkel ϑ wurde unter der Annahme ausgeführt, daß die in einer bestimmten Richtung ausgemessene Verteilung den Mittelwert für die Verteilungen einer gewissen Umgebung des Streuwinkels darstellt. (Die Umgebung des Streuwinkels wird auf der Halbkugel über dem Streuer durch ein von Längen-

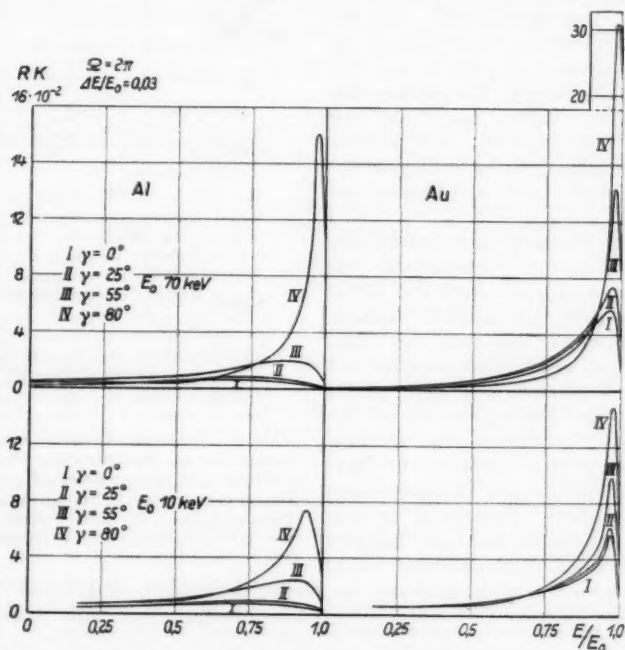


Abb. 5. Energieverteilung in den Halbraum 2π gestreuter monoenergetischer gerichteter Elektronenstrahlen. Primärenergie: 10 und 70 keV. Streuer: Al und Au. Parameter ist der Einfallswinkel γ

vinnen: em für Strahl n rich- der den t für l. ung zu grieren. Strah- g eines

und Breitenkreisen begrenztes Flächenstück festgelegt; Abstand der Längs- kreise 45° , der Breitenkreise etwa 15° .) Für etwa isotrope Verteilung ist dies richtig, für starke Anisotropie ($\gamma = 80^\circ$) ist diese Annahme ungenauer. Wie eine genauere Vermessung eines kritischen Flächenstückes zeigte ($\gamma = 80^\circ$, $\theta_{\text{mitt}} = 75^\circ$), stellte der Meßwert im Mittelpunkt tatsächlich etwa den Mittelwert dar. Die Fehlergrenzen steigen jedoch mit wachsendem Einfallswinkel etwas an.

Für jedes Energieintervall ist der vom Analysatorraumwinkel erfaßte Streustrom auf den Streustrom eines Flächenstückes umgerechnet worden. Die Ströme sämtlicher Flächenstücke wurden dann summiert. Die so erhaltenen Spektren zeigt Abb. 5. Abb. 6 enthält den mittleren und den wahrscheinlichsten Energieverlust als Funktion des Einfallswinkels. Das an früherer Stelle zu den Spektren Gesagte gilt auch hier.

3.12 Monoenergetischer richtungs- isotroper Strahler: Hierunter soll ein Strahler verstanden werden, der Elektronen einheitlicher Energie, also eine „Elektronenlinie“, richtungsisotrop emittiert. Bringt man einen solchen Strahler auf eine feste Unterlage, so beobachtet man im Halbraum über der

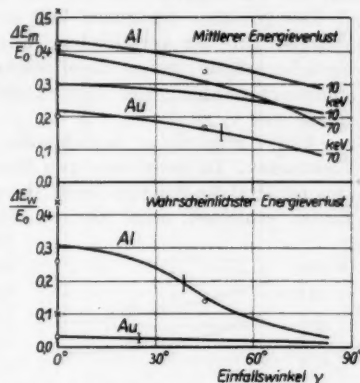


Abb. 6. Mittlerer und wahrscheinlichster Energieverlust in den Halbraum 2π gestreuter monoenergetischer gerichteter Elektronenstrahlen als Funktion des Einfallswinkels γ . Streusubstanz: Al und Au. Für den mittleren Energieverlust ist die Primärenergie Parameter. In den Fehlergrenzen des wahrscheinlichsten Energieverlustes sind die Meßpunkte aller Primärenergien enthalten. Mit eingetragen sind Meßpunkte von Kulenkampf und Spyra³⁾ (○) und Stern-glass⁴⁾ (×)

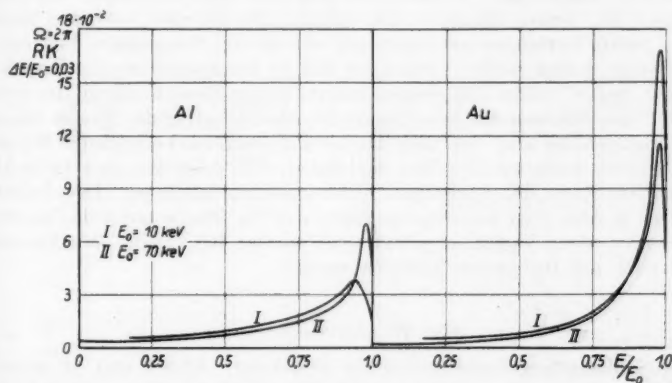


Abb. 7. Energieverteilung der in den Halbraum 2π gestreuten Elektronen eines monoenergetischen isotropen Strahlers. Streusubstanz: Al und Au. Parameter ist die Primärenergie E_0

Unterlage außer der direkt in den Halbraum emittierten Linie ein Spektrum der aus der Unterlage zurückgestreuten Elektronen. Wir fragen nach der Form dieses Spektrums und außerdem nach dem Bruchteil der Elektronen, die aus der Unterlage wieder austreten, d. h., nach dem Rückstreuungskoeffizienten.

Das gesuchte Spektrum läßt sich aus den Spektren, die mit gerichteten Strahlen für vier verschiedene Einfallswinkel γ_i gemessen wurden, (angenähert) berechnen, indem diese Spektren, mit einem Gewichtungsfaktor versehen, summiert werden. Der Gewichtungsfaktor ist das Verhältnis der Kugelzonenfläche um γ_i zu 2π .

Abb. 7 zeigt die so berechneten Energieverteilungen der zurückgestreuten Elektronen. Da beim isotropen Strahler streifender Einfall relativ am häufigsten ist, sind die Kurven denen, die wir bei gerichteten Strahlen für streifenden Einfall erhielten, recht ähnlich; sie haben hohe spitze Maxima bei kleinen

Energieverlusten. Die Höhe der Maxima steigt mit steigender Primärenergie. Bei kleinen E/E_0 ist die Rückstreuung für kleine E_0 wieder etwas größer als für große E_0 . Den Gang des mittleren Energieverlusts mit E_0 gibt Abb. 8.

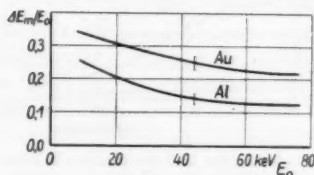


Abb. 8. Mittlerer Energieverlust der in den Halbraum 2π gestreuten Elektronen eines monoenergetischen isotropen Strahlers als Funktion der Primärenergie E_0 . Streuer: Al und Au

Integration über die in Abb. 7 dargestellten Spektren gibt die totalen Rückstreuungskoeffizienten für isotrope Strahler. Die beschriebene Summation über nur vier Einfallswinkel erscheint allerdings etwas grob. Eine zweite Möglichkeit, zu den totalen RK eines isotropen Strahlers zu gelangen, ist zunächst über die Spektren in

den Halbraum $\Omega = 2\pi$ gestreuter gerichteter Strahlen zu integrieren. Man gewinnt so den totalen RK gerichteter Strahlen als Funktion des Einfallswinkels γ (s. u. Abb. 12). Die Integration über γ , wobei wie oben der durch den zugehörigen Raumwinkel gegebene Gewichtungsfaktor zu berücksichtigen ist, liefert ebenfalls den totalen RK für den isotropen Strahler. Dieses zweite Verfahren sollte genauer sein als die Summation über nur vier Mittelwerte, jedoch ist der Verlauf des RK als Funktion von γ im Bereich von etwa 80° bis 90° nicht sehr sicher, und da dieser Bereich relativ den größten Anteil 2° um RK beiträgt, wird damit der Absolutbetrag des totalen RK nicht unbedingt genauer sein. Die nach den beiden Verfahren berechneten RK unterscheiden sich um etwa 5%. Man darf daher wohl schließen, daß die in Abb. 7 dargestellte Form des Spektrums nicht merklich falsch ist. Der Ordinatenmaßstab in Abb. 4 ist bereits so gewählt, daß die Fläche unter der Kurve den nach dem zweiten Verfahren gewonnenen totalen RK ergibt. Wir kommen in 3.331 noch auf die zweite Methode zurück.

3.32 Winkelverteilung

3.321 Monoenergetische gerichtete Strahlung: Abb. 9 und 10 zeigen die Winkelverteilungen in den Schnitten I, II und III für Al und Au bei 10 und 50 keV Primärenergie. Die notwendige Integration über die Energieverteilungen wurde im wesentlichen als rechnerische Summation ausgeführt, nur im

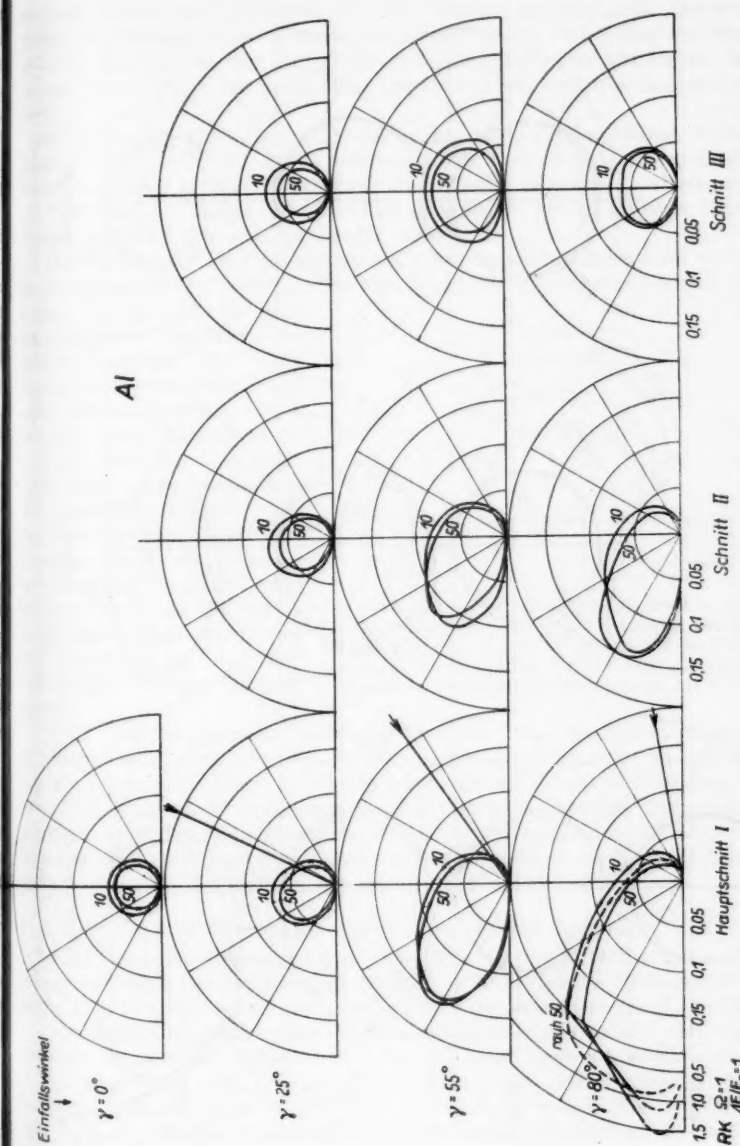


Abb. 9. Winkelverteilung an Al gestreuter monoenergetischer gerichteter Elektronen, aufgeteilt nach Einfallswinkel und Meßebene. Parameter ist die Primärenergie E_0 (angegeben in keV). Im Hauptschnitt, bei $\gamma = 80^\circ$, ist zusätzlich die an rauher Oberfläche erhaltene Verteilung angegeben (--- ---). θ ist der Streuwinkel; die Länge des Radiusvektors gibt den RK, bezogen auf $\Omega = 1$, an

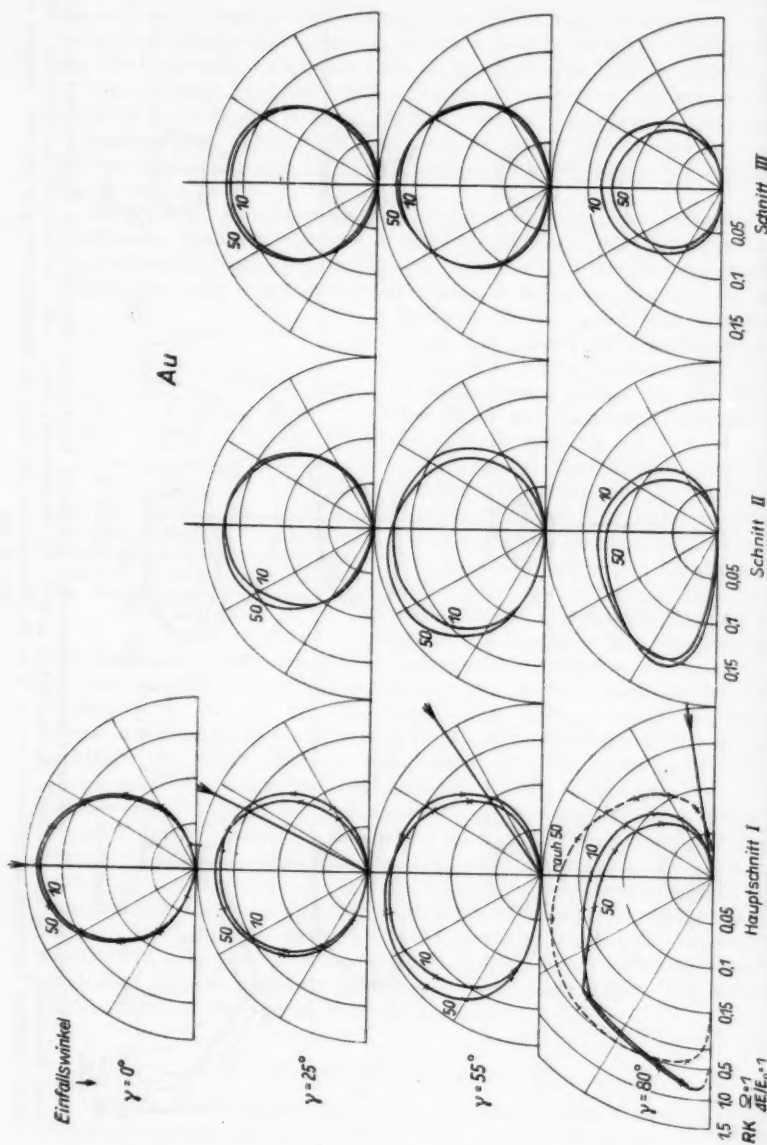


Abb. 10. Winkelverteilung an Au gestreuter monoenergetischer gerichteteter Elektronen. Vergleiche die Unterschrift zu Abb. 9

H. Kan

Fall se
Fehler
schnitt
gration
wird.

Wi
winkel
fallswi
die Ve
energie

De
an bem
lungen
geschn
halten

Spitze
geht
werde
den ü

Man
die „
der O
abhän

nehme
ideale
noch
die A

total
zurück
3.3
Rücks

wie die
 θ auf
streife
zuneh
für 10

3.3
Summ
ist in
Ein

daß f
(E_0 =
zunim
An ve
regelm
nicht
jedoch

Fall sehr steiler, spitzer Kurven ($\gamma = 80^\circ$) erfolgte sie graphisch. Der größte Fehler der Summation ist sicher immer kleiner als 5% und beträgt im Durchschnitt 1 bis 2%, wie der Vergleich von rechnerischer und graphischer Integration zeigt, wenn die graphische Integration als fehlerfrei angenommen wird.

Wie man aus Abb. 9 und 10 sieht, ist die Streuung bei kleinen Einfallswinkeln für $E_0 = 10$ keV etwas stärker als für $E_0 = 50$ keV, für große Einfallswinkel ist es im Bereich des Reflexionswinkels umgekehrt. Allgemein ist die Verteilung bei kleiner Primärenergie „kugelig“ als bei größerer Primärenergie. Hierauf kommen wir später zurück.

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit macht sich von etwa $\gamma = 55^\circ$ an bemerkbar. Für $\gamma = 80^\circ$ sind in Abb. 9 u. 10 im Hautschnitt I auch Verteilungen gezeigt, die für eine geschmirgelte Oberfläche erhalten wurden. Die hohe Spitze in Reflexionsrichtung geht stark zurück, dafür werden mehr Elektronen in den übrigen Raum gestreut. Man sieht, wie empfindlich die „Reflexionsspitze“ von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, es ist daher anzunehmen, daß im Falle einer idealen Oberfläche die Spitze noch höher liegen wird. Auf die Auswirkungen auf den totalen RK kommen wir noch zurück.

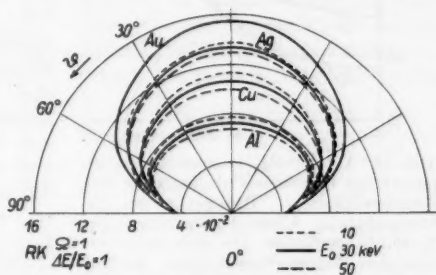


Abb. 11. Winkelverteilung der gestreuten Strahlung eines monoenergetischen isotropen Strahlers. Parameter sind die Streusubstanz und die Primärenergie. Die Werte für $\theta = 90^\circ$ sind extrapoliert, die letzten berechneten Werte liegen bei $\theta = 85^\circ$

3.322 Monoenergetischer isotroper Strahler: Die Winkelverteilung der Rückstreuelektroden eines isotropen Strahlers läßt sich nun ähnlich berechnen wie die Energieverteilung. In Abb. 11 ist der RK pro Raumwinkeleinheit über θ aufgetragen. Die Verteilungen werden wegen der starken Reflexion bei streifendem Einfall breit, außerdem werden sie mit wachsender Primärenergie zunehmend flacher, doch so, daß der totale RK sich kaum ändert. Die Kurven für 10 und 50 keV schneiden sich zwischen $\theta = 60^\circ$ und 75° .

3.33 Die totalen Rückstreuoeffizienten

3.331 Monoenergetische gerichtete Strahlen: Der totale RK, erhalten durch Summation über Raumwinkel und Energie, als Funktion des Einfallswinkels γ ist in Abb. 12 aufgetragen. Dabei wurde über die Primärenergie E_0 gemittelt.

Eine genauere Analyse der Energieabhängigkeit des totalen RK ergibt, daß für senkrechten Einfall bei Al der RK mit wachsendem E_0 abnimmt ($E_0 = 10$ keV: RK = 0,19; $E_0 = 70$ keV: RK = 0,14), für streifenden Einfall zunimmt ($\gamma = 80^\circ$, $E_0 = 10$ keV: RK = 0,66; $E_0 = 70$ keV: RK = 0,73). Für Au verlaufen die für verschiedene Primärenergien berechneten Kurven unregelmäßig mit mehreren Überschneidungen, eine Änderung mit E_0 ist daher nicht sichergestellt. Ein Anstieg der RK mit E_0 ist wahrscheinlich, bis $\gamma \approx 50^\circ$ jedoch sicher kleiner als 7% (relativ).

Aus Abb. 13 ist ersichtlich, daß der Abfall des RK beim Übergang von einer polierten zu einer geschmirgelten Oberfläche für Al bei $\gamma = 80^\circ$ etwa 50% für Au sogar rund 30% beträgt. Für eine ideale Oberfläche sollte bei $\gamma = 90^\circ$

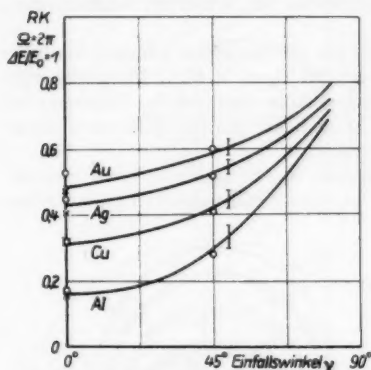


Abb. 12. Totaler RK monoenergetischer gerichteter Elektronen als Funktion des Einfallswinkels γ . Parameter ist die Streusubstanz. Über die Primärenergie E_0 wurde gemittelt. Die sich dabei ergebenden Schwankungsbreiten werden durch die Fehlergrenzen angezeigt. Mit eingetragen sind Meßwerte von Kulenkampf und Rüttiger²⁾ (O) für $E_0 = 30$ keV (der Meßpunkt an der Kurve für Au wurde an Pt gewonnen), desgleichen von Palluel⁷⁾ (x) für $E_0 = 10$ keV

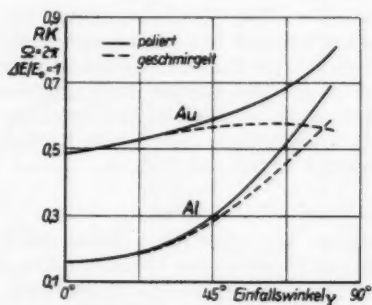


Abb. 13. Totaler RK monoenergetischer gerichteter Elektronen als Funktion des Einfallswinkels. Änderung durch verschiedene Oberflächen der Streuer

geführten Gründen sind daher die berechneten Werte um 7% gesenkt worden. Diese Senkung bleibt innerhalb der Fehlergrenzen für den Absolutbetrag der RK.

der RK = 1 sein. Die Kurven in Abb. 13 lassen sich jedoch kaum zu diesem Punkt hin extrapolieren. Man muß daher annehmen, daß im Fall einer idealen Oberfläche die Kurven für größere Winkel γ höher liegen werden als die gezeigten. Die zusätzliche Aufrauung der Oberfläche ändert die Kurven vom Einfallswinkel $\gamma \approx 45^\circ$ an (Verschiebung nach unten). Man kann daher vermuten, daß für eine ideale Oberfläche auch von diesem Winkel an die Werte der RK nach oben verschoben sein werden. D. h. für große γ hängt der RK empfindlich von der Oberflächenbeschaffenheit ab, was zur Unsicherheit in den Angaben für diesen Bereich führt. Außerdem erwies sich die Summation über alle Richtungen θ (vgl. 3.312) als bei streifendem Einfall am wenigsten genau. Diese beiden Einflüsse erhöhen die Fehlermöglichkeiten im totalen RK mit wachsendem Einfallswinkel. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Fehler der dargestellten Kurven kleiner als 5% ist, da die Unterschiede, die sich bei frischpolierter und eingebrannter Oberfläche zeigten, kleiner blieben.

3.332 Monoenergetischer isotroper Strahler: Die totalen RK für den isotropen Strahler erhält man, indem man die oben gewonnenen RK mit der schon erwähnten Gewichtsfunktion multipliziert und über γ von 0° bis 90° integriert. Den Gang der so berechneten RK mit der Ordnungszahl Z der Unterlage zeigt Abb. 14. Die beim totalen RK gerichteter Strahlung für große Einfallswinkel auftretende Unsicherheit im Absolutbetrag macht sich natürlich auch im RK des isotropen Strahlers bemerkbar. Aus später auf-

Der gemessene Bruchteil rückgestreuter Elektronen kann durch zwei Einflüsse geändert werden. Einmal dadurch, daß die von einem isotropen Strahler ausgehenden Elektronen nicht bis $\gamma = 90^\circ$, sondern nur bis zu einem

kleineren γ_{end} von der Unterlage erfaßt werden. Zum anderen dadurch, daß der vom Zähler erfaßte Winkelbereich der rückgestreuten Strahlung kleiner als 2π wird. Ersteres ist z. B. der Fall, wenn sich der punktförmige Strahler in einem Abstand von der Unterlage befindet. Der gemessene RK wird kleiner, die Abnahme mit γ_{end} zeigt Abb. 15. Der zweite Fall wird allgemein bei Glockenzählrohren vorliegen, die je nach Anordnung einen

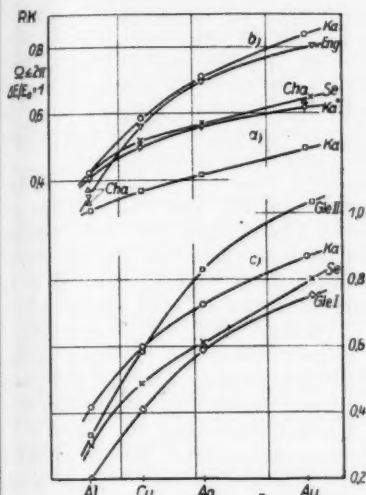


Abb. 14. Der totale RK eines isotropen Strahlers als Funktion von Z . Vergleich unserer berechneten und um 7% erniedrigten Ergebnisse mit denen anderer Autoren. a) 2π -Geometrie. Se: Seliger⁶⁾, gemessen an ^{32}P ($E_{\text{max}} = 1,7 \text{ MeV}$); Cha: Charpak und Suzor⁸⁾, gemessen an Strahlern mit Grenzenenergien zwischen 0,17 und 1,7 MeV; Ka: Kanter¹⁰⁾, gemessen an ^{87}Rb ($E_{\text{max}} = 0,275 \text{ MeV}$); Ka^{*}: eigene für $E_0 = 50 \text{ keV}$ errechnete Werte. b) Glockenzählrohrgeometrie mit einem Öffnungswinkel von etwa 80° . Engm: Engelkemeir und Mitarb.¹²⁾, gemessen an ^{32}P ; Ka: eigene für $E_0 = 50 \text{ keV}$ berechnete, der Abb. 16 für diesen Winkel entnommene Werte. c) Glockenzählrohrgeometrie mit einem Öffnungswinkel von etwa 60° . Se: Seliger⁶⁾, gemessen an ^{32}P ; Gle I: Glendenin und Solomon¹¹⁾, der Strahler (^{32}P) befand sich auf einem dünnen organischen Film, welcher direkt auf dem Streuer lag; Gle II: gleiche Autoren, der Strahler befand sich direkt auf dem Streuer; Ka: eigene für $E_0 = 50 \text{ keV}$ berechnete, der Abb. 16 für diesen Winkel entnommene Werte

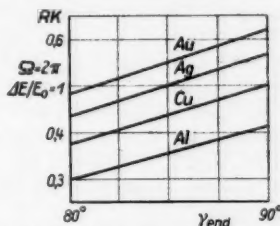


Abb. 15. Änderung des totalen RK in 2π -Geometrie mit vom Streuer erfaßtem Winkelbereich (errechnete und um 7% erniedrigte Werte)

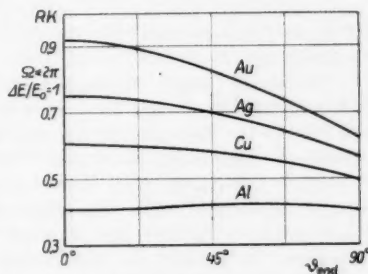


Abb. 16. Änderung des totalen RK eines isotropen Strahlers mit vom Zähler erfaßtem Raumwinkel (errechnete und um 7% erniedrigte Werte)

mehr oder weniger begrenzten Winkelbereich erfassen. Der Anteil der rückgestreuten Strahlung an der direkt in diesen Winkelbereich gelangenden Strahlung als Funktion des Grenzwinkels ϑ_{end} ist in Abb. 16 aufgetragen.

4. Diskussion

4.1 Energieverteilung

Die Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen ist unter speziellen Bedingungen schon von verschiedenen Autoren untersucht worden. Die Gestalt der Spektren, ihre Abhängigkeit von der Ordnungszahl und Primärenergie ist qualitativ weitgehend bekannt. Die Spektren können jedoch direkt nur schlecht miteinander verglichen werden, da sämtliche Autoren für den Streustrom nur relative Ordinatenmaßstäbe angeben. Dagegen ist eine Gegenüberstellung von mittlerem und wahrscheinlichstem Energieverlust möglich, da diese Größen vom Ordinatenmaßstab unabhängig sind.

Die ersten genaueren Messungen stammen wohl von Brand¹⁾. Er benutzte einen Analysator mit konstantem Magnetfeld und Photoplatte; die Geschwindigkeitsverteilung erhielt er durch Photometrie; die Primärenergie betrug 16 bis 32 keV. Der Einfallswinkel variierte von 8° bis 33° , die Streuwinkel lagen im gleichen Bereich. Innerhalb dieser Grenzen fand Brand, daß die Spektren nur vom Umlenkwinkel, nicht jedoch vom Einfallswinkel abhängen. Die Spektren beginnen alle im Anfangspunkt $E/E_0 = 1$ mit horizontaler Tangente und dem Wert Null. Spätere Messungen (Bothe, Kulenkampff, s. u.) machen jedoch einen endlichen Anfangswert bei $E/E_0 = 1$ wahrscheinlicher. Die von Brand gefundenen Energieverluste dürften also als zu hoch anzusehen sein. Die aus Brands Messungen für $\gamma = \vartheta = 8^\circ$ entnommenen Werte des mittleren und wahrscheinlichsten Energieverlustes sind in Abb. 3, in welchen der mittlere und wahrscheinlichste Energieverlust nach unseren Messungen als Funktion des Umlenk winkels dargestellt ist, mit eingetragen.

Im gleichen Energiebereich von 20 bis 40 keV sind Messungen der Energieverteilung bei senkrechter Inzidenz als Funktion des Umlenk winkels von Kulenkampff und Rüttiger²⁾ gemacht worden. Sie gewannen die Spektren durch Differentiation gemessener Gegenspannungskurven. Dieses Verfahren gibt den Verlauf bei sehr kleinen Energieverlusten nur schlecht wieder. Trotzdem erscheinen alle Kurven auf eine von Null verschiedene Rückstreuung bei $E/E_0 = 1$ hinzuweisen. Die Energieverluste fügen sich recht gut in die von uns gemessenen Werte ein (s. Abb. 3).

Weiterhin liegen Messungen von Bothe³⁾ vor (magnetische Analyse, γ etwa 20 bis 35° , ϑ etwa $50 \pm 15^\circ$), allerdings für Primärenergien von 370 bzw. 680 keV. Die Gestalt der Kurven wurde unter Berücksichtigung des relativ geringen Auflösungsvermögens (Energie-Intervallbreite $\Delta E/E = 0,09$) ermittelt. Die durch diese Korrektur erhaltenen spitzen Maxima für $Z = 80$ brauchen deshalb nicht sehr sicher zu sein. Der mittlere relative Energieverlust für $E_0 = 370$ keV stimmt etwa mit dem von uns bei 70 keV gefundenen überein. Er nimmt im Energiebereich unserer Messungen mit wachsender Primärenergie ab, zunächst stärker, dann schwächer, und scheint für höhere Energien einem Grenzwert zuzustreben, der mit dem von Bothe bei viel höherer Energie gemessenen etwa übereinstimmt. In Abb. 8 ist sehr deutlich dieser Gang zu sehen. Diese Figur ist zwar für isotropen Strahler angegeben,

¹⁾ J. O. Brand, Ann. Physik **26**, 609 (1936).

²⁾ H. Kulenkampff u. K. Rüttiger, Z. Physik **137**, 426 (1954).

³⁾ W. Bothe, Z. Naturforschung **4a**, 542 (1949).

da jedoch die hier beschriebene Energieabhängigkeit des mittleren Energieverlustes für alle Einfallswinkel gilt, wird der qualitative Verlauf beim isotropen Strahler der gleiche sein wie für gerichtete Strahlen.

Der relative wahrscheinlichste Energieverlust ändert sich mit der Primärenergie. Diese Änderung hängt vom Einfallswinkel ab. Für große Einfallswinkel ($\gamma = 80^\circ$, $\Delta E_w/E_0$ klein) ist die Änderung im hier ausgemessenen Energiebereich kaum zu bemerken, es sei denn, ein leichter Abfall mit wachsender Primärenergie wird für reell gehalten. Bei kleineren Einfallswinkeln wächst $\Delta E_w/E_0$ deutlich mit steigender Primärenergie an. Bothes Messungen entnommene Werte des wahrscheinlichsten relativen Energieverlustes, die wesentlich höher als unsere sind, fügen sich also in diesen Gang ein.

Messungen mit Primärenergien von 0,5 bis 2 keV bei senkrechter Inzidenz führte Sternglass⁴⁾ aus. Dabei wurden in einer Gegenfeldmethode sämtliche in den rückwärtigen Halbraum gestreuten Elektronen erfaßt. Die gleiche Meßmethodik, jedoch im Energiebereich von 20 bis 40 keV, ebenfalls bei senkrechter Inzidenz, benutzten Kulenkampff und Spyra⁵⁾. Die Energieverteilung ergab sich durch graphische Differentiation der Gegenspannungskurven. Zum Vergleich müssen unsere über den Halbraum summierten Verteilungen bei senkrechter Inzidenz herangezogen werden. Während die Werte des mittleren und wahrscheinlichsten Energieverlustes von Kulenkampff und Spyra recht gut mit unseren übereinstimmen, liegen diejenigen von Sternglass wesentlich höher.

Wie aus Abb. 8 ersichtlich, nimmt jedoch der mittlere Energieverlust mit fallender Primärenergie zu, so daß bei diesem geringen E_0 von 2 keV größere Werte des mittleren Energieverlustes zu erwarten sind. Man findet also für den mittleren Energieverlust im Energiebereich von etwa 10 bis 100 keV eine recht gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit schon bekannten. Bei höheren Primärenergien schließen sich die Angaben von Bothe, bei kleineren die von Sternglass gut an. Für den wahrscheinlichsten Energieverlust ist ein ähnlicher Verlauf mit der Primärenergie wie für den mittleren Energieverlust zu vermuten, aus unseren Messungen jedoch nicht ableitbar.

Wie Sternglass näher ausführt, erlaubt die Kenntnis der Z-Abhängigkeit (Z ist Ordnungszahl des Streuers) des mittleren relativen Energieverlustes eine Abschätzung darüber, ob die Primärelektronen bevorzugt an Elektronen oder an Gitterpunkten gestreut werden. Reine Streuung an Elektronen ergibt Unabhängigkeit von Z. Unseren Messungen ist zu entnehmen, daß sich der mittlere relative Energieverlust für die Primärenergie $E_0 = 50$ keV proportional zu $Z^{-1/3}$, für $E_0 = 10$ keV proportional zu $Z^{-1/5}$ ändert. Die von Sternglass für $E_0 = 2$ keV gemessene Abhängigkeit mit Z^0 schließt sich gut an. Nach unseren Messungen kann demnach reine Elektronenstreuung erst für Energien unterhalb 10 keV angenommen werden im Gegensatz zu der von Sternglass den Messungen von Brand entnommenen Z-Unabhängigkeit des mittleren relativen Energieverlustes schon für $E_0 = 32$ keV.

Mit Hilfe des Streuspektrums eines monoenergetischen isotropen Strahlers kann leicht bestimmt werden, wie ein kontinuierliches Betaspektrum durch die Streuung aus der Unterlage verfälscht wird. Eine für 2π -Geometrie (z. B.

⁴⁾ E. J. Sternglass, Physic. Rev. **95**, 345 (1954).

⁵⁾ H. Kulenkampff u. W. Spyra, Z. Physik **137**, 416 (1954).

Proportionalzählrohr) durchgeführte Rechnung zeigte, wie zu erwarten, daß das Maximum des Spektrums zu kleineren Energien hin verschoben wird. Außerdem findet man zuviel Elektronen kleiner Energie. Die Verfälschung der Zahl der Elektronen pro Energieintervall durch Rückstreuung beträgt bei einem Spektrum unterhalb $E = \frac{1}{10} E_{\max}$ schon mehr als 50%.

Da nur die Lösung der umgekehrten Aufgabe, nämlich die Ermittlung eines „wahren“ Spektrums aus einem gemessenen von Interesse ist, die Lösung dieser Aufgabe exakt, jedoch selbst mit Kenntnis des Streuspektrums einer einzelnen emittierten Linie, nicht möglich ist, soll hier nicht weiter auf die Änderung von Betaspektren durch Rückstreuung eingegangen werden.

4.2 Winkelverteilung

Ohne Rücksicht auf die Energieverteilung soll jetzt nur die Winkelverteilung der rückgestreuten Elektronen betrachtet werden.

4.21 Monoenergetische gerichtete Strahlen: Eine Betrachtung von Abb. 9 u. 10, in der die Winkelverteilung von Elektronen, die an Al und Au gestreut wurden, aufgetragen sind, legt es nahe, die Verteilung nach dem Vorschlag von Seliger⁶⁾ (s. u.) in einen Diffusionsanteil und einen Reflexionsanteil zu zerlegen. Diffusion aus dem Metall heraus wird, sofern die Randeffekte sich nicht zu stark bemerkbar machen, etwa zu einer Cosinusverteilung führen. Für senkrechte Inzidenz liegt eine solche Verteilung bei beiden Metallen nahezu vor (s. Abb. 9 u. 10), die Diffusionsstärke = Zahl der in eine bestimmte Richtung gestreuten Elektronen ist für beide Metalle jedoch verschieden. Mit wachsendem Einfallswinkel γ aber werden die Verteilungen verzerrt. Die Elektronen treten bevorzugt um die Reflexionsrichtung herum wieder heraus. Da reine Diffusion, unter Vernachlässigung von Randeffekten, eine kugelförmige Verteilung, im Schnitt also einen Kreis ergibt, kann man den Diffusionsanteil abschätzen, indem man feststellt, welcher größte Kreis durch den Streupunkt mit der Streufläche als Tangente sich in die Verteilung einzeichnen läßt. Das was von der Verteilung über diesen Kreis hinausgeht, bezeichnen wir als Reflexionsanteil. Die Kurven zeigen nun, daß mit größer werdendem Einfallswinkel der Reflexionsanteil immer stärker wird, der Diffusionsanteil dagegen zurücktritt. Der Vergleich der an Al und Au gewonnenen Verteilungen legt zudem nahe, den Reflexionsanteil für beide Materialien etwa gleichgroß anzunehmen. (Das ist deutlich bei den Kurven mit $\gamma = 80^\circ$ zu sehen.) Die Z-Abhängigkeit der Streuung macht sich also im wesentlichen im Diffusionsanteil bemerkbar. In dem starken Diffusionsanteil der Streuung an Gold tritt die Reflexion für kleine Einfallswinkel zunächst nicht sehr in Erscheinung. Für Streuung an Al dagegen ist die Reflexion für alle Winkel γ sehr gut zu sehen.

Dazu ist jedoch zu bemerken, daß die um die Reflexionsrichtung herum gruppierten Elektronen nicht etwa ohne oder mit nur geringem Energieverlust gestreut worden sind, sondern, wie Abb. 3 zeigt, ist der mittlere und wahrscheinlichste Energieverlust eindeutig eine Funktion des Umlenkswinkels. Die Teilchen müssen im Mittel, um stärker abgelenkt zu werden, auch einen größeren Weg im Metall durchlaufen, was einen höheren Energieverlust zur Folge hat.

⁶⁾ H. H. Seliger, Physic. Rev. 88, 408 (1952).

Inwiefern die Teilchen jedoch gerade in Reflexionsrichtung bevorzugt wieder heraustreten, ist nicht ohne weiteres einzusehen.

Qualitativ aber kann man den Befund vielleicht in einem groben Bild verstehen. Der mittlere Umlenkwinkel eines Elektrons steigt mit der im Streuer zurückgelegten Wegstrecke an, d. h. er ist eine Funktion des mittleren Streuweges, und dieser hängt von der Richtung ab. Im Einzelnen kann man etwa sagen: a) Bei streifender Inzidenz genügt eine relativ kleine Umlenkung, um ein Elektron wieder aus dem Streuer austreten zu lassen. Ein hoher Bruchteil der Elektronen wird also nach relativ kurzem Weg im Streuer diesen unter kleinen Umlenkungswinkeln (d. h. großem Winkel ϑ) wieder verlassen haben und damit aus dem Streuprozess ausgeschieden sein. Große Umlenkungen, d. h. kleine Winkel ϑ , treten deshalb stark zurück. b) Bei senkrechter Inzidenz haben die Elektronen die größte Eindringtiefe. Damit sie den Streuer wieder verlassen können, müssen sie um mehr als 90° umgelenkt werden. Je näher der Umlenkwinkel bei 180° liegt ($\vartheta = 0$), desto kürzer ist der Weg zurück zur Oberfläche, und desto kleiner ist damit die Gelegenheit zu erneuter Umlenkung oder zu Absorption. Die Elektronen werden deshalb bevorzugt mit $\vartheta = 0$ wieder austreten. c) Bei schräger Inzidenz endlich werden die Elektronen in der Richtung bevorzugt wieder austreten, bei welcher Umlenkung und im Streuer zurückgelegter Weg dem oben erwähnten Funktionalzusammenhang entsprechen. Die Elektronen erreichen eine vom Einfallswinkel γ abhängige mittlere Eindringtiefe, aus der heraus die beobachteten Streuelektronen wieder aus dem Streuer heraus müssen. Austritt mit großem ϑ (kleine Umlenkung) ist unwahrscheinlich, weil dazu ein langer Weg im Streuer zurückgelegt werden müßte, der zu großen Umlenkungen führt. Austritt mit kleinem ϑ (große Umlenkung) ist ebenfalls unwahrscheinlich, weil dafür der im Streuer zurückgelegte Weg zu kurz wird. Die größte Wahrscheinlichkeit haben mittlere Austrittswinkel, bei denen der für diesen Winkel erforderliche Weg im Streuer gerade den richtigen Umlenkwinkel erzeugt. Damit wird verständlich, daß zu jedem Einfallswinkel γ ein bevorzugter Austrittswinkel ϑ gehört, nicht aber, daß diese beiden Winkel nahezu übereinstimmen. Man sollte nach obigem erwarten, daß bei gegebenen γ die bevorzugte Austrittsrichtung schwach von der Energie abhängt. Unsere Messungen geben darüber jedoch keine Auskunft.

Soweit aus der Literatur ersichtlich, scheint die Winkelverteilung der von Elektronenstrahlen erzeugten Streuelektronen bei schräger Inzidenz bisher nicht gemessen worden zu sein. Für senkrechte Inzidenz liegen Messungen von Kulenkampff und Rüttiger²⁾ vor. Mit Platin als Streuer erhalten sie angenähert eine Cosinus-Verteilung, in der Darstellungsform der Abb. 9 u. 10 würde sich also nahezu ein Kreis als Schnitt durch eine Kugel ergeben. Mit fallender Ordnungszahl Z des Streuers wird die Gestalt der Verteilungen zunehmend abgeflacht.

4.22 Winkelverteilung für isotrope Strahler: Messungen mit monoenergetischen Strahlern liegen nicht vor. Wir wollen deshalb unsere berechnete Winkelverteilung der Streuelektronen eines monoenergetischen isotropen Strahlers mit Messungen an natürlichen Strahlern vergleichen, wie sie von Seliger⁶⁾ gemacht wurden. Er maß mit ^{32}P , einem Betastrahler mit einer oberen Grenzenergie von 1,7 MeV und einer mittleren Energie von etwa 0,65 MeV. Bei der Höhe dieser Energien darf man erwarten, daß die verwen-

deten Präparate „betadünn“ sind, d. h., daß Streuung und Absorption im Präparat selbst vernachlässigt werden können, und daß folglich richtungs-isotrope Abstrahlung des Präparates angenommen werden darf. Seliger brachte ^{32}P -Präparate auf dünnen Zaponfilm auf, welcher mit verschiedenen streuenden Unterlagen hinterlegt wurde. Die Winkelverteilung maß Seliger mit einem Glockenzählrohr, indem er das Präparat um eine in der Präparat-ebene liegende, zur Zählrohrachse senkrechte Achse drehte. Von seinem Ergebnis zog er den isotrop direkt in den Halbraum über dem Präparat abgestrahlten Anteil ab.

Obwohl Seliger einen Strahler mit kontinuierlichem Spektrum verwandte und obwohl die mittlere Energie der Elektronen weit höher lag als bei den Messungen, auf denen unsere Berechnung für den isotropen Strahler basiert, entsprechen seine Meßergebnisse qualitativ recht gut unserer Rechnung. Für große Austrittswinkel ϑ allerdings findet er Werte, die relativ höher liegen als unsere. Der Grund dürfte in der höheren mittleren Energie des von Seliger verwendeten Strahlers liegen, denn unsere Kurven in Abb. 11 zeigen, daß die Winkelverteilung mit wachsender Energie flacher wird.

Seliger fand auch (durch Absorptionsmessungen), daß die unter großen Winkeln ϑ heraustretenden Elektronen geringere Energieverluste erfahren haben als diejenigen, die unter kleinen Winkeln ϑ wieder herausgetreten sind. Dies ist zu erwarten, da, wie schon früher erwähnt, der Energieverlust um so geringer ist, je kleiner der Umlenkwinkel resp. die durchlaufene Wegstrecke ist.

Weiter stellte er fest, daß man die Streuverteilung in einen Diffusionsanteil (cos-Verteilung) und einen Anteil zerlegen kann, der die Elektronen enthält, die unter kleinem Winkel zur Oberfläche wieder heraustreten („Seitenstreuung“). Es zeigt sich, daß die Seitenstreuung praktisch unabhängig von der Ordnungszahl der Unterlage ist und daß der Unterschied in den RK von dem Diffusionsanteil herrührt. Das gleiche sahen wir oben schon bei der gerichteten Strahlung.

4.3 Die totalen Rückstreu-Koeffizienten

4.31 Der totale RK bei gerichteten Strahlen: In Abb. 12 sind unsere errechneten Werte mit den bisher vorliegenden Ergebnissen anderer Autoren eingezeichnet.

Kulenkampff und Rüttiger²⁾ maßen mit einer Gegenfeldmethode mit Elektronen der Energie $E_0 = 30 \text{ keV}$ bei den Einfallswinkeln $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = 45^\circ$ mit den Streumaterialien Al, Cu, Ag, und Pt. Die meisten ihrer Meßpunkte fügen sich gut in unsere Messungen ein. Nur für $\gamma = 0^\circ$ erhalten sie bei zweien der Streuer, Ag und Pt, höhere Werte als wir.

Palluel⁷⁾ maß ebenfalls mit einer Gegenfeldmethode bei $\gamma = 0^\circ$ an den gleichen Streuern wie wir. Seine bei $E_0 = 10 \text{ keV}$ erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit unseren überein.

Weiter fand Palluel, daß im Bereich von $E_0 = 2$ bis 20 keV der RK für $\gamma = 0^\circ$ mit steigender Energie E_0 bei Gold leicht steigt, bei Al konstant ist und bei C leicht fällt. Unsere eigenen Befunde sind ähnlich. Im Bereich von $E_0 = 10$ bis 70 keV erhielten wir für $\gamma = 0^\circ$ bei Gold einen leichten Anstieg,

²⁾ P. Palluel, C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 1551 (1947).

bei Alu
Die bei
wegen d
ken, w
daß der
tronene

4.32

schon a
eines is
macht
Literat
der bei
werte d

Nun
mit kon
Grenze
Verglei
dem sin
2 π -Ge

Verp
ander,
Gründe
mentell
Meßge
nung d
im erfa
unters
sonstig
führen.

hier au
messun
Literat
quellen
zum V
aus de

Wi
auf Me
Charp
als Ch
 ^{32}P -Q
film, v
vernac

Die
Autor
aktive
sie du

⁹⁾
⁹⁾
1955,

bei Aluminium einen etwas stärkeren Abfall des RK mit steigender Energie E_0 . Die beiden Befunde stimmen also nicht quantitativ überein. Das darf jedoch wegen der verschiedenen Energiebereiche, über die die Messungen sich erstrecken, wohl auch nicht erwartet werden. Gemeinsam ist beiden Ergebnissen, daß der RK für $\gamma = 0^\circ$ bei Streuern hoher Ordnungszahl mit wachsender Elektronenenergie steigt, bei Streuern niedriger Ordnungszahl aber sinkt.

4.32 Der totale Rückstreuoeffizient bei isotropem Strahler: Da, wie schon an früherer Stelle erwähnt, die Absolutangaben für den totalen RK eines isotropen Strahlers (Abb. 14) nur mit einer gewissen Unsicherheit gemacht werden konnten, sollen diese berechneten Werte der RK mit aus der Literatur bekannten Meßwerten verglichen werden um unter Berücksichtigung der beiderseitigen Fehlerquellen möglichst genaue Angaben für die Absolutwerte der RK zu erhalten.

Nun sind Messungen des RK in der Literatur nur an natürlichen Strahlern mit kontinuierlichen Spektren ausgeführt worden. Die Strahler hatten dabei Grenzenenergien bis etwa 2 MeV und mittlere Energien bis etwa 700 keV. Ein Vergleich mit unseren Rechnungen, die bis etwa 100 keV gelten, scheint trotzdem sinnvoll, da Charpak und Suzor⁸⁾ feststellten, daß der totale RK in 2π -Geometrie sich kaum mit der Grenzenenergie des Strahlers ändert.

Vergleicht man zunächst nur die zahlreichen Literaturangaben untereinander, so fällt auf, daß sie zum Teil beträchtlich voneinander abweichen. Die Gründe für die verschiedenen Ergebnisse werden in den verschiedenen experimentellen Meßmethoden zu suchen sein. Es bestehen Unterschiede in der Meßgeometrie, in der Herstellung und Anordnung der Quelle, in der Bestimmung der Zählraten ohne Rückstreuer usw. Soweit sich die Meßgeometrien im erfaßten Raumwinkelbereich (Glockenzählrohrgeometrien, 2π -Geometrie) unterscheiden, kann der Einfluß nach Abb. 16 berücksichtigt werden. Alle sonstigen Abweichungen lassen sich nur schwer übersehen. Es würde zu weit führen, alle den verschiedenen Methoden anhaftenden Fehlermöglichkeiten hier aufzuführen, es sind die gleichen, wie sie bei der absoluten Aktivitätsmessung und der Spektroskopie von Beta-Strahlern auftreten⁹⁾. Da keiner Literaturangabe mit Sicherheit zu entnehmen ist, daß alle möglichen Fehlerquellen bestmöglich ausgeschaltet wurden, werden wir nur diejenigen Autoren zum Vergleich heranziehen, bei welchen die wenigsten Fehlerquellen, soweit aus den Arbeiten ersichtlich, anzunehmen sind.

Wir beschränken uns zunächst, um geometrische Einflüsse auszuschalten, auf Messungen in 2π -Geometrie. In dieser Geometrie haben Seliger⁶⁾ und Charpak und Suzor⁸⁾ gemessen. Seliger erhält wesentlich höhere Werte als Charpak und Suzor (Abb. 14a). Die genaue Herstellungsweise seiner ³²P-Quelle ist nicht angegeben; sie befand sich auf einem dünnen Polystyrenfilm, welcher direkt auf dem Streuer lag. Die Streuung aus dem Film wurde vernachlässigt.

Die Meßergebnisse von Charpak und Suzor liegen etwa 16% tiefer. Diese Autoren brachten ihre Quelle direkt auf den Streuer auf, indem sie Tropfen aktiver Lösung darauf eindampften. Die Zählraten ohne Streuer erhielten sie durch Extrapolation von Absorptionskurven.

⁸⁾ C. Charpak u. F. Suzor, J. de Phys. et Rad **18**, 1 (1951).

⁹⁾ Siehe z. B. Siegbahn, K., Beta and Gamma Ray Spectroscopy. Amsterdam 1955, Kap. VIII.

Noch kleinere Absolutangaben für den RK in 2π -Geometrie wurden an ^{87}Rb gewonnen¹⁰⁾ (Abb. 14a). Der Strahler war direkt auf Metall aufgedampft und lag sicher nicht in groben Kristalliten vor. Die Aktivität ließ sich aus dem Gewicht der Schicht (Genauigkeit etwa $\pm 2\%$) und der Zerfallsrate des ^{87}Rb bestimmen. Allerdings ist die Zerfallsrate nicht sehr genau bekannt. Sicher sind jedoch die so gemessenen RK kleiner als sie Charpak und Suzor fanden. Wegen der hohen Halbwertszeit des ^{87}Rb kann nicht mit beliebig dünnen Schichten gearbeitet werden, da sonst die Zählraten zu klein werden. Außerdem hat das ^{87}Rb eine sehr geringe Beta-Energie ($E_{\text{max}} = 275 \text{ keV}$, $E_{\text{mittel}} \sim 40 \text{ keV}$). Vermutlich sind deshalb die Ergebnisse durch Absorption im Präparat verfälscht.

Unsere berechneten totalen RK liegen noch etwas höher als die Meßergebnisse von Seliger (nicht in Abb. 14 angegeben). Sie wurden für jede der vier Energien, mit denen gemessen wurde, berechnet und die erhaltenen Werte gemittelt. Wie an früherer Stelle erwähnt, beträgt jedoch der Fehler der Absolutangaben, die in die Rechnung eingehen, schon $\pm 7\%$. Dazu tritt noch, wie unter 3331 und 3332 ausgeführt, eine Unsicherheit, die aus dem Rechengang zum totalen RK eines isotropen Strahlers folgt. Somit wird die recht gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denen von Seliger zufällig sein.

In den von uns berechneten RK für Geometrien mit $\Omega \leq 2\pi$ besteht eine weitere Vergleichsmöglichkeit. Für diesen Fall liegen in der Literatur ebenfalls einige an natürlichen Strahlern gewonnene Angaben vor. Glendenin und Solomon¹¹⁾, Seliger⁶⁾ und Engelkemeir und Mitarb.¹²⁾ maßen mit Glockenzählrohren. Allgemein wurde die Quelle, ^{32}P , durch Eindampfen eines Tropfens wäßriger Lösung auf „dünnem“ Film hergestellt. Der Film lag glatt auf dem Streuer auf. Die Streuung aus dem Film wurde vernachlässigt. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren weichen etwas voneinander ab, sind jedoch durchaus noch vergleichbar. Die von Glendenin und Solomon angegebenen RK, gewonnen an Strahlern, welche direkt auf dem Metallstreuer auskristallisiert waren, sind demgegenüber für große Z -Werte beträchtlich größer. Auch Yaffe und Justus¹³⁾ wiesen auf den Unterschied in den RK bei diesen verschiedenen Strahleranordnungen hin.

Es zeigt sich nun, daß sowohl für $\Omega = 2\pi$ als auch für $\Omega < 2\pi$ eine Übereinstimmung mit unseren berechneten Werten am ehesten vorliegt, wenn unsere RK um 7% gesenkt werden. Diese Erniedrigung ist mit den Fehlerangaben des Absolutwertes der RK noch verträglich.

Diese gesenkten Werte sind in Abb. 14 dargestellt. In Abb. 14a sind erstens die RK für 2π -Geometrie nach den Messungen von Seliger⁶⁾ und Charpak und Suzor⁸⁾ und nach eigenen Messungen¹⁰⁾ an RbCl eingetragen, außerdem die aus unseren Messungen berechneten und um 7% verkleinerten RK, die gut zu Seligers Messungen passen. Weiterhin zeigt Abb. 14b Messungen in Glockenzählrohrgometrie von Engelkemeir und Mitarb.¹²⁾. Zum Vergleich sind die (um 7% verkleinerten) Rechenwerte eingezeichnet, die für den von Engelkemeir und Mitarb. benutzten Raumwinkel der Abb. 16 entnommen

¹⁰⁾ H. Kanter, Marburger Diplomarbeit 1953.

¹¹⁾ L. E. Glendenin u. A. K. Solomon, Science **112**, 623 (1950).

¹²⁾ D. W. Engelkemeir u. Mitarb. Nuclear Energy Series D. IV. Vol. 9, 1, 66 (1951).

¹³⁾ L. Yaffe u. K. L. Justus, J. chem. Soc. London, Suppl. 2, 341 (1949).

wurden. Auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend. In Abb. 14c sind die RK anderer Autoren, die mit Glockenzählrohren bei einem Öffnungswinkel von etwa 30° gewonnen wurden, ebenfalls mit den entsprechenden Werten unserer Rechnung verglichen worden. Die Übereinstimmung ist hier weniger gut. Die Meßanordnungen, bei welchen sich ein Film zwischen Strahler und Streuer befindet, führen zu Ergebnissen, die unter unseren berechneten Werten liegen. Dagegen sind, zumindest für große Z , die RK größer als die berechneten, wenn der Strahler direkt auf dem Streuer aufgebracht ist (Gle II). Zum Vergleich mit unseren berechneten Werten sollte man nur diese Angaben heranziehen. Nun zeigt die einzige für diesen Fall vorliegende Kurve eine andere Z -Abhängigkeit als unsere berechnete, während die Z -Abhängigkeit der dann ausgeschlossenen Angaben nicht so sehr von der der berechneten Kurve abweicht. Wollte man unsere Ergebnisse der in Frage stehenden Kurve angleichen, so müßten auch unsere berechneten Ergebnisse in 2π -Geometrie geändert werden. Die von verschiedenen Autoren für $\Omega = 2\pi$ angegebenen Kurven stimmen in der Z -Abhängigkeit jedoch recht gut überein. Überdies sind die Messungen von Charpak und Suzor⁶⁾ und die eigenen an $\text{RbCl}^{10)}$ ohne Film zwischen Strahler und Streuer ausgeführt worden, so daß für 2π -Geometrie kein Grund einer Änderung vorliegt. Indes ist zu berücksichtigen, daß die Messungen der verschiedenen Autoren für höhere Energien (^{32}P , $E_{\text{max}} = 1,7 \text{ MeV}$) gelten (ausgenommen die eigenen an ^{87}Rb). Nun haben Charpak und Suzor zwar gezeigt, daß die RK für $\Omega = 2\pi$ von der Energie praktisch nicht abhängen. Für $\Omega < 2\pi$ braucht dies jedoch nicht zuzutreffen. Abb. 11 zeigt nämlich, daß die Rückstreuung in einem großen Winkelbereich um die Normale auf dem Streuer merklich von der Primärenergie E_0 der Strahlung abhängt, und zwar sinkt der RK mit steigender Energie, wenig für große Z , stärker für kleine Z . Wenn diese Abhängigkeit von E_0 mit steigender Energie zunehmen sollte, so wäre verständlich, daß für die viel höhere Energie des ^{32}P die Werte von Gle II in der angegebenen Weise verlaufen. Auch die mit Zwischenfilm ausgeführten Messungen ergeben für kleine Z einen steileren Anstieg des RK mit wachsendem Z , so daß für wachsende Energie zumindest in diesem Z -Bereich eine Änderung der Anfangssteigerung der RK-Kurve sicher sein sollte. Der Absolutwert unserer berechneten Punkte für $\Omega < 2\pi$ müßte allerdings größer sein als dargestellt. Die ursprünglich berechnete Kurve (noch nicht um 7% gesenkt) ist deshalb vielleicht doch nicht sehr falsch. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, daß die Angaben von Seliger in 2π -Geometrie noch etwas zu niedrig sind, während die Angaben von Gle II doch etwas zu hoch sein dürften. Würde man die Angaben beider Autoren in entsprechender Weise ändern, bestünde zwischen den in verschiedener Geometrie gemessenen RK eine Übereinstimmung, wie sie nach unseren Messungen zu erwarten ist. In Anbetracht der zahlreichen früher erwähnten Fehlerquellen, die sowohl zu zu großen als auch zu zu kleinen RK führen können, erscheint ein sicheres Urteil zur Zeit nicht möglich.

Über den wahren Absolutbetrag der RK läßt sich somit noch nichts Bestimmtes aussagen. Die obere Grenze der wahren Werte für $\Omega = 2\pi$ wird oberhalb der Meßwerte von Seliger liegen; die untere Grenze dürfte oberhalb der an RbCl erhaltenen Meßwerte liegen, da diese wahrscheinlich durch Absorption verfälscht sind. Für $\Omega < 2\pi$ scheint die Abhängigkeit von der Energie der Strahlung noch nicht genügend geklärt.

Bei all dieser Unsicherheit erscheint es sehr befriedigend, daß die aus unseren Messungen berechneten RK sowohl für $\Omega = 2\pi$ als auch für $\Omega < 2\pi$ mit direkt gemessenen Werten vereinbar sind und daß die Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Streuers mit den direkten Befunden so gut übereinstimmt, wie man nur erwarten durfte.

Ich danke Herrn Dozent Dr. Huster für Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Walcher für wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1957.

Untersuchungen der paramagnetischen Kernresonanzabsorption im Kondensatorfeld

Von U. Gersch¹⁾ und A. Lösche

Mit 5 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird die Signalgröße paramagnetischer Kernresonanzabsorption in einem Kondensatorfeld abgeschätzt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit der Deutung als Auswirkung der endlichen Selbstinduktivität des Kondensators überein. Betrachtungen über die Vorzüge der Kondensatorfeldmethode bei der hochauflösenden Spektroskopie beschließen die Arbeit.

Einleitung

Aus einem Kurzreferat²⁾ ist bekannt, daß bereits 1948 E. R. Manring, J. R. Zimmerman und D. Williams paramagnetische Kernresonanzabsorption in einem Kondensatorfeld beobachteten; die zur Untersuchung verwendete Substanz — eine Flüssigkeit — befand sich in einem Kondensator, dessen elektrische Feldlinien parallel zum äußeren Magnetfeld verliefen. Zur Deutung dieses Effektes wurde angenommen, daß die nach den Maxwell'schen Gleichungen mit dem dielektrischen Verschiebungsstrom gekoppelte magnetische Wechselfeldkomponente die magnetischen Dipolübergänge induziert; das effektive H_1 -Feld müßte dann sehr niedrig sein.

Die Entwicklung der hochauflösenden Kerninduktionsspektroskopie hat gezeigt, daß zur weiteren Steigerung des Auflösungsvermögens nicht nur extrem homogene Magnetfelder notwendig sind, sondern daß auch — zur Herabsetzung der Rückwirkungen der Meßkreise auf das Kernspin-System — mit sehr kleinen magnetischen Wechselfeldern und niedrigem Füllfaktor der Spule gearbeitet werden muß. Es scheint möglich, mit der Kondensatormethode diese Forderungen zu erfüllen: Die Kondensatormezelle hat eine geringere Ausdehnung in Richtung des Magnetfeldes, so daß man günstigere Abmessungen für den Luftspalt erhält; die schwache Kopplung zwischen Spin-System und Meßkreis ist von vornherein gegeben. Vor einer praktischen Anwendung muß jedoch die Wirkungsweise der Kondensatorfeldmethode näher untersucht und abgeschätzt werden, ob nicht noch andere Effekte eine Rolle spielen können.

¹⁾ Jetzt: Zentralinstitut für Kernphysik, Dresden.

²⁾ E. R. Manring, J. R. Zimmerman, D. Williams, *Physic. Rev.* **74**, 1263 (1948 A).

Einfluß des Kondensatorfeldes auf die magnetischen Kernmomente

Der mit dem Verschiebungsstrom in einem Plattenkondensator gekoppelte magnetische Wechselfluß verläuft parallel zu den Ebenen der Kondensatorplatten; magnetische Dipolübergänge können daher nur dann durch das dielektrische Wechselfeld induziert werden, wenn der Kondensator wie in Abb. 1 im äußeren Magnetfeld orientiert ist. Auf jeden einzelnen Kernspin wirkt dann

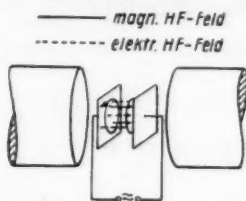


Abb. 1. Lage des Meßkondensators im Magnetfeld

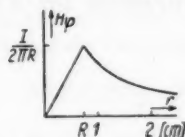


Abb. 2. Verlauf der magnetischen Wechselfeldstärke innerhalb und außerhalb des Kondensators

ein linear-polarisiertes magnetisches Wechselfeld, dessen Richtung tangential zur zugehörigen magnetischen Feldlinie verläuft.

Der Einfachheit halber nehmen wir kreisförmige Kondensatorplatten an. Wir vernachlässigen Randeffekte und rechnen mit einem homogenen Ver-

schiebungsstrom; dann nimmt die Amplitude dieses wirksamen magnetischen Wechselfeldes im Inneren des Kondensators linear mit dem Radius zu (Abb. 2).

Zur quantitativen Berechnung der Signalamplitude führen zwei Wege. Man kann die aus obigen Überlegungen folgende magnetische Wechselfeldstärke in die Bloch'schen Gleichungen³⁾ einsetzen und damit lösen; man würde die durch das Kernspin-System bedingten Magnetisierungskomponenten u und v erhalten und müßte dann weiterhin ausrechnen, welchen Einfluß diese magnetischen Größen auf die Eigenschaften des Kondensators haben. Dieser Weg ist verhältnismäßig unbequem, nicht zuletzt deshalb, weil der magnetische Wechselfluß (also H_1) ortsabhängig ist.

Wir vereinfachen das Verfahren, indem wir von vornherein annehmen, daß das wirksame H_1 -Feld des Verschiebungsstromes so klein ist, daß Sättigungseffekte vernachlässigbar sind; dann wird die dynamische Suszeptibilität der Probe

$$\dot{\chi} = \chi' - j\chi'', \quad (1)$$

für die bei langsamem Durchgang bekanntlich

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_1 \omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2a)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_1 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2b)$$

(χ_1 = Kernsuszeptibilität, $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ = Resonanzfrequenz, ω = Meßfrequenz, T_2 = transversale und T_1 = longitudinale Relaxationszeit) gilt, in erster Näherung unabhängig von H_1 . Es genügt dann, die Induktivität des Kondensators zu berechnen, und mit (2a) und (2b) gewinnt man dann unmittelbar die Größenordnung des Resonanzeffektes.

Wir nehmen an, die Probesubstanz umgebe den Kondensator bis zum doppelten Radius der Kondensatorplatten, und erhalten dann für die Leer-

³⁾ F. Bloch, Physic. Rev. 70, 474 (1946).

induktivität in bekannter Weise

$$L_C = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot d \cdot \ln 2 \quad (3)$$

(μ_0 ist eine vom Maßsystem abhängige Konstante und d der Abstand der beiden Kondensatorplatten). Besteht der Kondensator aus mehreren Platten, dann vergrößert sich L_C um den Faktor n , die Anzahl der Zwischenräume.

Der Kernresonanzeffekt bewirkt eine Induktivitätsänderung von

$$\Delta L_C = 4\pi \cdot \chi \cdot L_C. \quad (4)$$

Dieser Effekt würde dann in eine maximale Signalspannung umgewandelt werden, wenn der Meßkondensator in der durch C und L_C bestimmten Eigenfrequenz arbeiten würde; das ist aber nicht möglich. Man kann zwei verschiedene Schaltungen verwenden (Abb. 3):

a) Der Meßkondensator liegt in Reihe mit der Induktivität des Meßkreises,

b) der Meßkondensator liegt parallel zur Kreisinduktivität

Wir nehmen an, die auf den Meßkreis folgende Nachweisapparatur spreche nur auf Amplitudenänderungen an; wir berechnen daher nur den Absorptionsanteil des Signales und erhalten aus (4) mit (3) und (2b) für die Leitwärtsänderung des Resonanzkreises im Fall a)

$$\Delta G \simeq \frac{4\pi \chi'' \cdot L_C}{\omega L^2} \quad (5a)$$

mit $L \gg L_C$ und $\omega^2 LC \gg 1$ und im Fall b)

$$\Delta G \simeq 4\pi \chi'' \cdot \omega^2 \cdot L_C \cdot C^2 \quad (5b)$$

mit $\omega^2 L_C \cdot C \ll 1$.

Bei der sonst üblichen Nachweismethode, bei der man die Probe im Wechsel-
feld einer Spule L_0 untersucht, wäre die entsprechende Leitwärtsänderung

$$\Delta G_L = \frac{4\pi \chi''}{\omega \cdot L_0}. \quad (6)$$

Um die Kondensatorfeldmethode mit der Spulenmethode besser vergleichen zu können, definieren wir einen effektiven Füllfaktor

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\Delta G}{\Delta G_L}, \quad (7)$$

der ein leichter übersehbares Maß für die Größe des zu erwartenden Effektes darstellt. Wir erhalten somit für die Reihenschaltung

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{L_C}{L} \quad (8a)$$

und für die Parallelschaltung

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{L_C}{L} \left(\frac{C}{C_1 + C} \right)^2. \quad (8b)$$

Daraus folgt, daß es bei dem hier angenommenen Mechanismus in großem Maße gleichgültig ist, auf welche Weise der Meßkondensator in den Schwing-

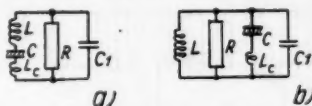


Abb. 3. Schaltung des Meßkondensators im Parallelschwingkreis. a) in Serie mit der Induktivität L , b) parallel zur Induktivität L

kreis eingeschaltet wird. Ausschlaggebend für die zu verwendende Schaltung werden vielmehr die dielektrischen Verluste der Kondensatorflüssigkeit sein, die bei der Parallelschaltung (Abb. 3b) den Meßkreis viel stärker bedämpfen als in Fall a).

Experimentelle Anordnung

Als Detektor für die Resonanzabsorption wurde ein Hopkins-Oszillator⁴⁾ in einer etwas abgeänderten Schaltung verwendet (durch Zwischenschaltung einer HF-Verstärkerstufe konnte mit Hilfe einer Gleichspannungsrückkopplung eine Amplitudenstabilisierung

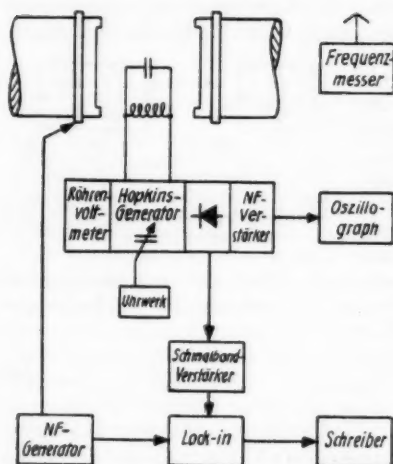


Abb. 4. Blockschema des Spektrometers

von $\Delta G \approx 3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}$ nachweisen; durch Reduktion der Bandbreite im Lock-in-Gleichrichter bis zu 0,1 Hz ließ sich die Empfindlichkeit etwa um den Faktor 50 steigern. Die Modulationsfrequenz betrug 70 Hz. Der Meßkondensator bestand aus einem Plattenpaket von 10 Platten ($n = 9$) von je 2 cm^2 Fläche, mit einem Abstand von $d = 1 \text{ mm}$; die Leerkapazität betrug $C = 16 \text{ pF}$ und die Induktivität $L_C = 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{H}$.

Experimentelle Ergebnisse und ihre Deutung

Mit Hilfe der Beziehungen (8a) und (8b) kann man zunächst prüfen, ob Kondensatorsignale überhaupt nachweisbar sind; es zeigte sich, daß mit dem verwendeten Spektrometer noch Spulensignale mit $\eta = 10^{-3}$ oszillographisch beobachtbar waren. Der Meßkopf wurde so ausgebildet, daß sich die Schwingkreis-spule unmittelbar neben dem Meßkondensator befand; durch eine kleine Verschiebung ließ sich dann die Spule an dieselbe Stelle des Magnetfeldes bringen, an der vorher der Meßkondensator war. Dadurch war es möglich,

⁴⁾ N. J. Hopkins, Rev. Sci. Instrum. **20**, 401 (1949).

die Sig
sucht,

In
noch
gewon
einem
1/200
Meßze

Fü
Wasse
dämp
tonen
Paraf
Xylo
werde
Verhä
effekt
sten
von 1
Signa
erster
Einkl

D
sator
Kond
telle
des M
leitur
berü

W
hinw
werd
plett
Mole
Elek
selwi
ment
risat
daß
aber
Effe
men
sich
wäre

die Signalamplitude in η_{eff} -Werten zu eichen. Es wurden nur Protonen untersucht, und zwar bei 3,76 kG (Resonanzfrequenz rd. 16 MHz).

In der Serienschaltung konnten Resonanzsignale von destilliertem Wasser noch oszillographisch beobachtet werden (durch differentielle Abtastung gewonnene Signale sind in Abb. 5 wiedergegeben). Die Amplitude entsprach einem effektiven Füllfaktor von rd. $1/2000$, wie nach den Daten der Meßzelle zu erwarten war.

Für Parallelschaltung kam Wasser wegen der starken Dämpfung nicht in Frage; Protonensignale in Hexan, Heptan, Paraffinöl, Benzol, Toluol und Xylol konnten jedoch beobachtet werden. Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis ergab sich für den effektiven Füllfaktor im günstigsten Falle (Paraffinöl) ein Wert von 10^{-4} . Diese Verringerung der Signalamplitude gegenüber der ersten Methode steht ebenfalls in Einklang mit Gl. (8b).

Damit scheint die Annahme, daß die endliche Induktivität des Kondensators für die Beobachtbarkeit magnetischer Kernresonanzabsorption im Kondensatorfeld verantwortlich ist, qualitativ bestätigt; genauere experimentelle Werte waren mit dieser Apparatur nicht zu erwarten, da die Homogenität des Magnetfeldes nicht sehr groß war; außerdem sind Störungen durch Zuleitungsinduktivitäten u. ä. zu erwarten, die bei den Rechnungen nicht mit berücksichtigt wurden.

Wir wollen abschließend noch auf einen anderen möglichen Mechanismus hinweisen, der zur Deutung der Manringschen Experimente herangezogen werden könnte. Aus der Beobachtung von „chemical shifts“ und von Multi-plett-Aufspaltungen der Kernresonanzsignale⁵⁾ ist bekannt, daß auch bei Molekülen im Grundzustand in einem äußeren Magnetfeld die Kernspins in der Elektronenhülle nicht „kardanisch aufgehängt“ sind, daß vielmehr eine Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle und der Orientierung der Kernmomente besteht. Da diese Wechselwirkung sich als Folge der dielektrischen Polarisation im Kondensator mit der Meßfrequenz ändert, könnte man vermuten, daß auch dadurch magnetische Dipolübergänge induziert werden. Nun zeigt aber eine Abschätzung an Hand der bekannten Abschirmkonstanten, daß dieser Effekt sehr klein sein muß. Jedoch auch vom Standpunkt unseres Experiments muß dieser Effekt hinter der anderen Deutung zurücktreten, denn die sich nach einer ähnlichen Abschätzung ergebenden effektiven Füllfaktoren wären für Serienschaltung

$$\eta_{\text{eff}} \simeq \frac{1}{\omega^2 L C} \quad (9a)$$

⁵⁾ Vgl. z. B. M. K. Banerjee, T. P. Das u. A. K. Saha, Proc. Roy. Soc. London **226**, 490 (1954).

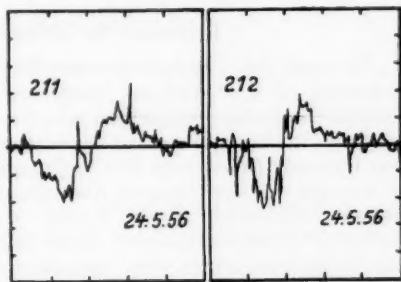


Abb. 5. Differenziertes Absorptionssignal von Protonen in destilliertem Wasser bei Schaltung 3a)

und für Parallelschaltung

$$\eta_{\text{eff}} \approx \frac{C}{C_1 + C}. \quad (9b)$$

Das Verhältnis der Signalgrößen der beiden Schaltungsarten würde bei den hier benutzten Kreisdaten bei 10^{-3} liegen, also viel kleiner sein, als wir es experimentell gefunden haben.

Bedeutung für Feinstrukturspektrometer

Die nach den Überlegungen von H. Pfeifer und von C. R. Bruce, R. E. Norberg, G. E. Pake⁶⁾ zur Steigerung des Auflösungsvermögens geforderte Herabsetzung des Füllfaktors ist also durch die Kondensatorfeldmethode gegeben. In Flüssigkeiten mit Relaxationszeiten T_1 , T_2 in der Größenordnung von 1 sec sind jedoch auch hier Vorkehrungen zu treffen, um Sättigungseffekte zu vermeiden. Eine einfache Abschätzung zeigt jedoch, daß es bei der Kondensatorfeldmethode bereits genügt, die am Meßkreis liegende Spannung bis in die Größenordnung von 50 mV herabzusetzen (die Vernachlässigbarkeit von Sättigungseffekten war Voraussetzung für die am Anfang durchgeführten Abschätzungen!). Bei diesen Spannungen arbeiten aber auch noch Autodyn-Detektoren stabil, die wegen ihrer größeren Empfindlichkeit gegenüber Brücken gewisse Vorteile besitzen.

Gegenüber diesen günstigen Auswirkungen treten aber auch einige Nachteile auf: Der effektive Füllfaktor kann nicht beliebig erhöht werden, dadurch wird das Auffinden von Feinstruktursignalen erschwert. Die geringe Ausdehnung der Meßzellen in Längsrichtung des Luftspaltes muß durch größere Abmessungen in radialer Richtung erkaufte werden; dadurch gehen die durch den kleineren Polschuhabstand gewonnenen Vorteile wieder verloren.

Die Kondensatorfeldmethode bietet also für die hochauflösende Kerninduktionsspektroskopie gewisse Vorteile, die sie für spezielle Probleme durchaus geeignet erscheinen läßt.

⁶⁾ H. Pfeifer, Ann. Physik 15, 311 (1955); C. R. Bruce, R. E. Norberg u. G. E. Pake, Physic. Rev. 104, 419 (1956).

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1957.

Über den Gas-Szintillationszähler

Von W. Hanle und K. Schmidt

Mit 5 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Eigenschaften des Gas-Szintillationszählers werden diskutiert und Messungen der Abklingzeit der Lumineszenz in Gasen und Gasgemischen mitgeteilt.

Für Szintillationen werden in der Regel feste oder flüssige Leuchtstoffe benutzt. Einige Veröffentlichungen über Gasszintillationszähler¹⁻⁵), die in der jüngsten Zeit erschienen sind, veranlassen uns zu folgenden Ausführungen.

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist die Lichtausbeute in Edelgasen besser als in Molekülgasen, bei denen viel Energie für andere Prozesse verloren geht. Bei der Verwendung von Xenon als Szintillationsgas ergeben sich die größten Impulse^{2) 5)}. Zum einen hat es von allen Edelgasen die kleinste Ionisierungsspannung. Daher ist der zur Ionisierung aufgewendete Energieanteil am kleinsten⁶⁾, der in Lichtanregung übergehende Anteil am größten. Zum andern liegen die Wellenlängen der Resonanzlinien für eine Umwandlung in sichtbares Licht durch einen sekundären Leuchtstoff (Quaterphenyl) bei Xenon am günstigsten. Es läßt sich eine 15fache Verstärkung der Impulse erzielen.

Die Impulshöhe steigt bei Anregung mit α -Teilchen kleiner Bewegungsenergie stärker als linear mit dieser an, bei hohen Bewegungsenergien linear mit ihr^{2) 5)}. D. h. die Lichtausbeute ist bei hohen Teilchenenergien konstant, fällt jedoch nach kleinen Teilchenenergien ab. Dies ist folgendermaßen zu verstehen: Die α -Teilchen erleiden Energieverluste durch elastische Stöße und durch mit Anregung und Ionisierung verbundene unelastische Stöße. Bei der Anregung durch Elektronen spielen elastische Stoßverluste praktisch keine Rolle. Auch bei schnellen Ionen sind sie im Vergleich zu den Verlusten durch unelastische Stöße klein. Nimmt jedoch die Energie der Ionen mit der Bremsung ab, so werden infolge des Absinkens der Anregungs- und Ionisierungs-

¹⁾ A. E. Grün u. E. Schopper, Z. Naturforsch. **6a**, 698 (1951).

²⁾ R. A. Nobles, Rev. sci. Instrum. **27**, 280 (1956).

³⁾ H. Palevsky, R. L. Zimmerman u. K. E. Larsson, Rev. sci. Instrum. **27**, 323 (1956).

⁴⁾ C. Eggler u. C. M. Huddleston, Nucl. **14**, 34 (1956), Nr. 4.

⁵⁾ J. A. Northrop u. R. Nobles, Nucl. **14**, 36 (1956), Nr. 4.

⁶⁾ J. Weiß u. W. Bernstein, Physic. Rev. **103**, 1253 (1956).

funktion die Verluste durch unelastischen Stoß geringer, während die Verluste durch elastischen Stoß ansteigen und bei sehr geringen Bewegungsenergien überwiegen. Daher ist die Lichtausbeute langsamer Ionen sehr klein.

Das Verhältnis der Energieverluste einer bestimmten Ionensorte durch Anregung und Ionisierung ist, bis auf den Bereich kleiner Bewegungsenergien, ziemlich konstant. Deshalb ist bei großen Energien die Lichtausbeute eine lineare Funktion der Energie. Bei kleinen Energien ist jedoch die Lichtausbeute wegen der hohen Verluste durch elastische Stöße geringer.

Bei Ionen niedriger Ordnungszahl wie Protonen und α -Teilchen liegt der Übergang vom Bereich überwiegender Energieverluste durch elastischen Stoß zum Bereich überwiegender Energieverluste durch unelastischen Stoß und damit der Beginn der Linearität der Ausbeutefunktion bei Energien von der Größenordnung 1 MeV. Bei schweren Ionen, etwa den Spaltprodukten von Uran, dürfte der Beginn des linearen Anstiegs der Ausbeutefunktion bei wesentlich höheren Bewegungsenergien liegen. Da jedoch die Spaltprodukte sehr hohe Bewegungsenergie haben — gegen 100 MeV — sollte auch bei ihnen die Lichtausbeute im größten Teil des Energiebereichs eine lineare Funktion der Energie sein.

Die Abklingzeit der Gasszintillationen ist sehr kurz. Wir haben systematische Untersuchungen der Lichtausbeute und Abklingzeit der Lumineszenz in verschiedenen Gasen und Gasgemischen bei Anregung durch Elektronen ausgeführt⁷⁾. Bei niedrigen Gasdrücken sind die Anregungsverhältnisse noch leicht zu übersehen. Es spielen hauptsächlich nur direkte Wechselwirkungen zwischen einfallenden Teilchen und dem Szintillationsgas eine Rolle. Bei der Lichtaus-

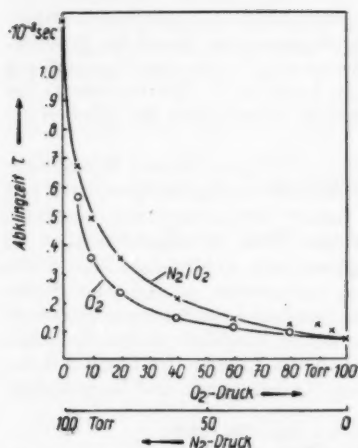


Abb. 1. Abklingzeit der Lumineszenz von O_2 und einer N_2/O_2 -Mischung.
—x— N_2/O_2 , —o— O_2

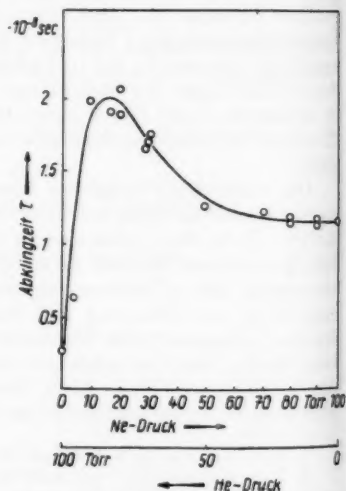


Abb. 2. Abklingzeit der Lumineszenz einer He/Ne -Mischung

⁷⁾ K. Schmidt, Z. Naturforsch. 11a, 1023 (1956).

sendung hat man es dann mit ungestörten Atomen zu tun. Die Lichtemission aus den verschiedenen Energieniveaus ist hierbei im wesentlichen durch die Übergangswahrscheinlichkeiten gegeben.

Verdünte Gase sind jedoch wegen ihrer geringen Bremswirkung auf energiereiche Teilchen für Szintillationszähler nicht geeignet. Vielmehr muß man für die Praxis schwere Gase hohen Drucks verwenden. Dann werden aber die Anregungsbedingungen wesentlich komplizierter, da Sekundäreffekte für die Lichtaussendung und Abklingzeit ins Spiel kommen. Bei der Betrachtung der Anregung kommt es nicht allein auf die Übergangswahrscheinlichkeit an, sondern man muß jedem Anregungsniveau noch eine geeignete Löschfunktion zuordnen⁶⁾. Geringe Verunreinigungen und metastabile Zustände spielen eine wesentliche Rolle dadurch, daß die Anregungsenergie der metastabilen Zustände leicht durch Stöße auf Verunreinigungsmoleküle oder die Gefäßwände übertragen werden kann.

Die Lebensdauer der angeregten Zustände der Moleküle hängt stark vom Gasdruck ab. Abb. 1 gibt ein Beispiel für die Lumineszenz von Sauerstoff und einer Sauerstoff-Stickstoff-Mischung bei Anregung durch schnelle Elektronen von 80 KeV Bewegungsenergie. Die Kurven zeigen einen „normalen“ Verlauf, nämlich starke Abnahme der Abklingzeit der Lumineszenz des O_2 mit wachsendem O_2 -Drucke infolge Eigenlöschung und des N_2 mit wachsendem Druck von beigemischem O_2 infolge Fremdlöschung⁷⁾. Ebenso wie O_2 können auch andere Verunreinigungen die Abklingzeit der Lumineszenz eines Gases beträchtlich verringern. Dies könnte zur Erhöhung des Auflösungsvermögens einer Szintillationsapparatur herangezogen werden, wenn nicht zu leicht durch die Verunreinigung auch gleichzeitig die Lumineszenzintensität sehr stark herabgesetzt würde.

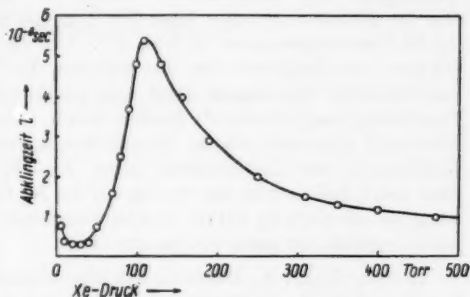
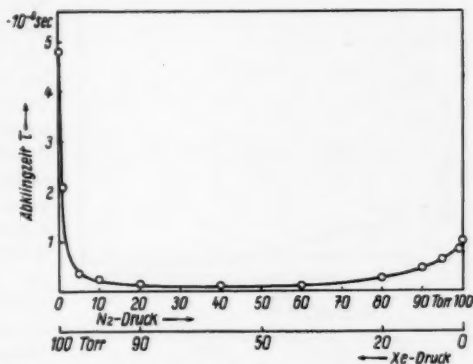


Abb. 3. Abklingzeit der Lumineszenz von Xe

Abb. 4. Abklingzeit der Lumineszenz einer Xe/N₂-Mischung

⁶⁾ A. E. Grün, Z. Naturforsch. **9a**, 55 (1954); A. E. Grün u. E. Schopper, Z. Naturforsch. **9a**, 134 (1954).

Unter Umständen kann bei der Energieübertragung durch langlebige metastabile Atome die Abklingzeit auch größer werden⁷⁾, z. B. bei der Zmischung von Ne zu He (Abb. 2).

Für die praktische Anwendung in Szintillationsapparaturen wird wegen der oben erwähnten Gesichtspunkte häufig Xe als Szintillator verwendet. Unsere Abklingzeitmessungen an Xe haben gezeigt, daß mit steigendem Druck die Abklingzeit sehr rasch bis zu einigen 10^{-8} sec bei etwa 100 Torr ansteigt; erst bei höheren Drucken, über 300 Torr, ist die Abklingzeit wieder auf etwa 1×10^{-8} sec abgesunken, s. Abb. 3⁷⁾. Um ein gutes Auflösungsvermögen zu erhalten, empfiehlt es sich, bei höheren Xe-Drucken zu arbeiten. Auch die Lumineszenz von Xenon wird sehr stark durch Verunreinigungen gestört. Northrop und Nobles⁸⁾ fanden durch Beimischung von Wasserstoff bzw. Stickstoff eine sehr starke Verminderung der Impulshöhe. Wir haben die Abklingzeit der Lumineszenz einer Xe-N₂-Mischung gemessen (Abb. 4). Man sieht, daß sowohl das Xenon auf die N₂-Lumineszenz eine löschende Wirkung hat als auch N₂ auf die Xenon-Lumineszenz⁹⁾. Der Verlauf der Lumineszenzintensität ist ganz entsprechend⁸⁾.

In einer Argon-N₂-Mischung erhielten dagegen Egger und Huddleston⁴⁾ bei etwa 50% N₂ ein Maximum der Impulshöhe. Die Wirkung des Stickstoffs wird als Wellenlängenwandlung erklärt, ähnlich wie durch das oben erwähnte

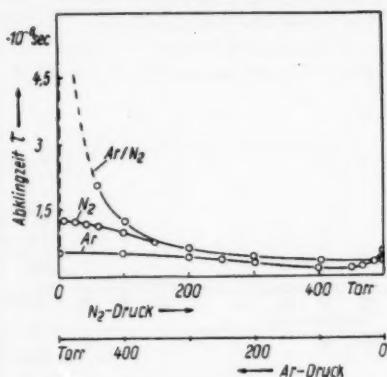


Abb. 5. Abklingzeit der Lumineszenz einer Ar/N₂-Mischung und von reinem N₂ und Ar

Um die Lichtausbeute noch mehr zu steigern, haben Northrop und Nobles⁸⁾ Versuche mit festem Xenon durchgeführt. Es ergab sich die doppelte Lichtausbeute von gasförmigen Xenon. Die Abklingzeit der Lumineszenz lag unter 10^{-8} sec. Unsere Messungen an festem Xenon ergeben mit einer genaueren Meßmethode bei Anregung durch Elektronen einige 10^{-9} sec.

Das Auflösungsvermögen einer Szintillationsapparatur kann man also durch Verwendung von Gasen mit hohem Druck oder Gasgemischen vergrößern.

⁹⁾ K. Schmidt, wird veröffentlicht.

Bern, die dabei auftretende Verminderung der Intensität kann in gewissen Grenzen durch geeignete Wellenlängenwandler (Color-shifter) wettgemacht werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft herzlich für die Bereitstellung von Apparaten und Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Gießen, Physikalisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1957.

Einige Bemerkungen zum Bloch-Siegert-Effekt und über Auswirkung desselben auf Doppelfrequenzexperimente

Von A. Lösche

Mit 4 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird der Einfluß eines linearen Störfeldes auf die Resonanzfrequenz eines Kernspin-Systems berechnet. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit, H_1 zu messen. Es zeigt sich, daß die Frequenzverschiebung bei der Beurteilung von Doppelfrequenzexperimenten berücksichtigt werden muß.

Einleitung

Übergänge zwischen den Energie-Niveaus eines magnetischen Kerndipols in einem äußeren Magnetfeld werden nur durch zirkular-polarisierte magnetische Wechselfelder induziert. Aus Gründen der Einfachheit benutzt man bei der Molekülstrahlresonanzmethode, bei Kerninduktionsexperimenten fast ausschließlich lineare Wechselfelder. Diese lassen sich bekanntlich aus je zwei rotierenden Feldern gleicher Amplitude, aber entgegengesetzten Drehsinnes, zusammensetzen, so daß also stets eine, der Resonanzbedingung gehorchende Komponente vorhanden ist. Ausführliche Untersuchungen über die Art der Störungen, die bei Anwendung linear polarisierter Wechselfelder zu erwarten sind, wurden erstmalig von Bloch und Siegert¹⁾ durchgeführt; sie stellten fest, daß nur eine Verschiebung der Resonanzfrequenz auftritt; die Linienform bleibt in erster Näherung unverändert. Mit

$$H_{HF} = 2 H_1 \cos \omega_1 t \quad (1)$$

wird

$$\frac{\delta \omega}{\omega_0} = \frac{H_1^2}{4 H_0^2}, \quad (2)$$

wobei $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ die Resonanzfrequenz der Kernspins im äußeren Feld H_0 ohne Störfeld ist. Diese Verschiebung spielt normalerweise keine Rolle, da sie selbst bei Spinsystemen mit langen Relaxationszeiten durch die natürliche Linienbreite

$$\frac{\Delta \omega_n}{\omega_0} = \frac{H_1}{H_0} \quad (3)$$

überdeckt wird.

¹⁾ F. Bloch u. A. Siegert, *Physic. Rev.* **57**, 522 (1940).

Die Verhältnisse können ganz andere werden, wenn während der Messung mit dem Feld H_1 , ω_1 noch ein zweites hochfrequentes Störfeld der Amplitude H_k mit einer Frequenz ω_k , die von ω_1 nur sehr wenig verschieden ist, eingestrahlt wird. Derartige Experimente haben in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen, weil man auf diese Weise Multiplett-Strukturen bei Kerninduktionssignalen analysieren kann²⁾. Wir werden im folgenden Einflüsse derartiger Störfelder auf die Übergangsfrequenzen näher untersuchen. Es ergeben sich Linienverschiebungen, die experimentell gut meßbar sind; außerdem hat man dadurch eine Möglichkeit H_1 zu messen.

Einfluß eines linearen Störfeldes auf die Resonanzfrequenz eines Kernspinsystems

Wir legen — wie üblich — die z -Achse des raumfesten-rechtwinkligen Koordinatensystems in Richtung des konstanten Magnetfeldes H_0 ; das lineare Störfeld werde in x -Richtung angelegt und betrage

$$H_{kx} = 2 H_k \cdot \cos \omega_k \cdot t. \quad (4)$$

Wir zerlegen dieses Wechselfeld in zwei entgegengesetzt rotierende Komponenten und wählen als positive Umlaufsrichtung diejenige, welche durch den Drehsinn der präzedierenden Kernspins, also durch

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 \quad (5)$$

festgelegt ist. Mit dieser Schreibweise lassen sich die beiden rotierenden Komponenten von (4) durch

$$\begin{aligned} H_{\pm kx} &= H_k \cos(\pm \omega_k t) \\ H_{\pm ky} &= -H_k \sin(\pm \omega_k t) \end{aligned} \quad (6)$$

wiedergeben. Wir berechnen den Einfluß von H_{kx} auf die Resonanzfrequenz, indem wir die Auswirkungen der beiden Teilfelder H_{+k} und H_{-k} getrennt berechnen und gehen hierzu in ein mit der Frequenz $+\omega_k$ um die z -Richtung rotierendes Koordinatensystem (x', y', z') über³⁾. In diesem bewegten System sind die magnetischen Feldkomponenten konstant, und wir wissen, daß die einzelnen Kernspins um das effektive Feld mit den Komponenten

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}, z'} &= H_0 - \frac{\omega_k}{\gamma} \\ H_{\text{eff}, x'} &= H_k \end{aligned} \quad (7)$$

rotieren, und zwar mit einer Frequenz

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma \sqrt{\left(H_0 - \frac{\omega_k}{\gamma}\right)^2 + H_k^2} \quad (8)$$

(Abb. 1). Setzen wir voraus, daß

$$|\omega_0 - \omega_k| \gg \gamma H_k \quad (9)$$

ist, dann findet die Präzession praktisch um die z' - bzw. z -Achse statt, und die Präzessionsfrequenz der Kernspins im x - y - z -System wird nach Seiden⁴⁾

$$\omega_R = \sqrt{(\omega_0 - \omega_k)^2 + \gamma^2 H_k^2} + \omega_k. \quad (10)$$

²⁾ Vgl. z. B. W. A. Anderson, Physic. Rev. **102**, 151 (1956.)

³⁾ Vgl. I. Rabi, N. Ramsey u. J. Schwinger, Rev. mod. Physics **26**, 167 (1956).

⁴⁾ J. Seiden, C. R. Acad. Sci. Paris **240**, 2228 (1955).

Ist (9) nicht mehr erfüllt, dann erfolgt durch die Nutation der Spins mit ω_{eff} eine Amplitudenmodulation der x' -Komponente des Kernspins-Vektors; das bedeutet, auch dann besitzt die Übergangsfrequenz der Kernspins noch ein „Seitenband“, das durch (10) gegeben ist.

Nach (10) wird die Übergangsfrequenz des Spin-Systems scheinbar etwas verschoben. Setzt man

$$\omega_k = k \cdot \omega_0, \quad (11)$$

dann wird nach Reihenentwicklung aus (10)

$$\omega_R = \omega_0 \left(1 + \frac{H_k^2}{2(1-k) \cdot H_0^2} \right). \quad (12)$$

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit (2), wenn wir $k = -1$ und $H_k = H_1$ setzen.

Den Einfluß des linearen Störfeldes setzen wir additiv aus den beiden Frequenzverschiebungen, die sich für $k = \pm k$ ergeben, zusammen und erhalten

$$\omega_R = \omega_0 \left(1 + \frac{H_k^2}{(1-k^2) \cdot H_0^2} \right). \quad (13)$$

Diese Verschiebung der Übergangsfrequenz ist nicht mehr vernachlässigbar, wenn k in der Nähe von 1 liegt, d. h. wenn die Störfrequenz in der Nähe der Resonanzfrequenz liegt.

Nachweis der Frequenzverschiebung

Wir lassen nacheinander zwei lineare Störfelder gleicher Amplitude ($H_{k1} = H_{k2} = H_k$) auf das Spin-System mit der Larmor-Frequenz ω_0 einwirken, und zwar soll

$$\omega_{k2} - \omega_0 = \omega_0 - \omega_{k1} = \Delta\omega \quad (14)$$

und

$$|1 - k_1| \ll 1, \quad |1 - k_2| \ll 1 \quad (15)$$

sein. Dann verschiebt das erste Feld die Übergangsfrequenz um

$$\delta\omega_{k1} = \omega_{R1} - \omega_0 = \omega_0 \cdot \frac{H_k^2}{H_0^2} \cdot \frac{1}{1 - k_1^2} \quad (16a)$$

und das zweite um

$$\delta\omega_{k2} = \omega_{R2} - \omega_0 = \omega_0 \cdot \frac{H_k^2}{H_0^2} \cdot \frac{1}{1 - k_2^2}. \quad (16b)$$

Insgesamt ergibt sich daraus eine Verschiebung der beobachteten Resonanzfrequenzen um

$$\delta\omega_R = \omega_{R1} - \omega_{R2} = \omega_0 \cdot \frac{H_k^2}{H_0^2} \left(\frac{1}{1 - k_1^2} - \frac{1}{1 - k_2^2} \right). \quad (17)$$

Unter Berücksichtigung von (14) und (15) kann man diese Gleichung vereinfachen und erhält (Abb. 2):

$$\delta\omega_R \simeq \frac{\gamma^2 H_k^2}{\Delta\omega}. \quad (18)$$

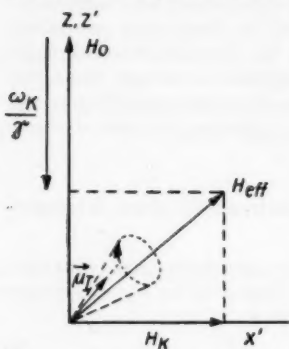


Abb. 1. Lage des effektiven Magnetfeldes im rotierenden Koordinatensystem

Damit ergibt sich sofort die Möglichkeit, aus $\Delta\omega$ und $\delta\omega_R$ die Feldstärke des Störfeldes H_k zu bestimmen.

$$H_k = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\delta\omega_R \cdot \Delta\omega}. \quad (19)$$

Voraussetzung hierzu ist, daß die Amplitude des Meßfeldes H_1 , mit dessen Hilfe die Resonanzstelle festgestellt werden soll, sehr klein ist, so daß zusätzliche Störungen nicht auftreten.

Diese Bedingungen werden bei folgendem Verfahren erfüllt. Wir benutzen eine Brückenordnung einfachster Art (Abb. 3), die nur auf Amplitudenänderungen, d. h. auf Absorptionssignale anspricht⁵⁾. Der HF-Generator (ω) kann mit Hilfe eines Tongenerators ($\Delta\omega$) amplitudenmoduliert werden; dadurch wird die Brücke mit einer HF-Spannung mit den Frequenzen

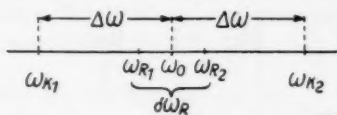


Abb. 2. Frequenzspektrum bei zwei Störfeldern (ω_{k1} und ω_{k2})

$$\omega, \omega \pm \Delta\omega, \omega \pm 2\Delta\omega, \dots$$

gespeist; die Amplituden der Seitenbänder nehmen sehr rasch ab. Ist die Bandbreite des HF-Schwingkreises größer als $2\Delta\omega$ (diese Bedingung ist leicht erfüllbar), dann beobachtet man nicht nur 1 Absorptionssignal bei $\omega_0 = \omega$, sondern weitere bei $\omega_0 = \omega \pm \Delta\omega$ usw. Wir interessieren uns hier nur für die Signale des 1. Seitenbandes. Diese werden mit der relativ kleinen HF-Amplitude dieses Seitenbandes gemessen, stehen dabei aber unter dem Einfluß der Amplitude des Hauptfeldes (H_k), dessen Frequenz $\omega (= \omega_k)$ von der Resonanzstelle jeweils um $\Delta\omega$ verschieden ist.

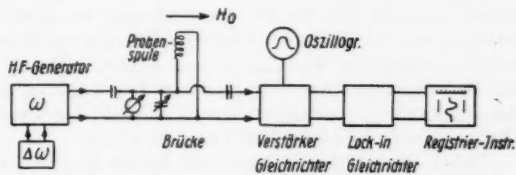


Abb. 3. Blockschaltbild des Kerninduktionsspektrometers

Wir tasten die Signale differentiell ab, indem wir H_0 langsam verändern, und beobachten, daß der Abstand der beiden Seitenresonanzen bei größeren Feldstärken H_k abnimmt nach Gl. (19). Die Amplitude des mittleren Signales ändert sich hierbei natürlich durch Sättigungseffekte; sie spielt für die Auswertung jedoch keine Rolle.

Die Versuchsbedingungen entsprechen nicht ganz den Voraussetzungen, die zur Ableitung von Gl. (19) dienten; wir verändern ω_0 und nicht ω , wie es oben angenommen wurde. Wegen (15) fällt diese Abänderung jedoch nicht ins Gewicht.

Abb. 4⁶⁾ zeigt zwei Registrierungen von Protonenresonanzen in Wasser bei einer Modulationsfrequenz ($\Delta\omega$) von 2,5 kHz, und zwar bei Schwingkreis-

⁵⁾ Vgl. etwa Lösche, Exp. Techn. d. Phys. 1, 19, 69, 128, (1953).

⁶⁾ Die hier aufgeführten Messungen wurden von Frl. D. Dietze durchgeführt, der ich auch an dieser Stelle dafür danken möchte.

spannungen von 57 mV_{eff} und 330 mV_{eff}. Wir können annehmen, daß bei 57 mV_{eff} die Linienverschiebung nach (18) noch unwirksam ist, gewinnen aus dem Abstand der beiden äußeren Signale, der einer Frequenzdifferenz von

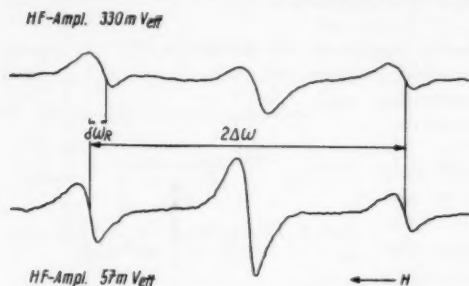


Abb. 4. Registrierungen unter Einfluß eines Störfeldes bei zwei verschiedenen Störampplituden

Auswirkung der Resonanzverschiebung auf die Untersuchung von Multipllettstrukturen

Multipllettstrukturen von Kerninduktionsspektren entstehen durch indirekte Spin-Spin-Kopplung zwischen zwei Kernspin-Gruppen mit verschiedenen Resonanzfrequenzen⁷⁾. Zwei Spin-Gruppen gelten in diesem Sinne bereits dann als verschieden, wenn sie zwar aus gleichen Kernen bestehen, aber verschiedene Abschirmkonstanten (chemical shift) haben. Die Entscheidung, welche Gruppen in Wechselwirkung stehen, läßt sich dadurch treffen, daß man das Spin-System einer Gruppe durch Einstrahlung eines „starken“ HF-Feldes der zugehörigen Resonanzfrequenz sättigt; dann verschwindet die von dieser Gruppe hervorgerufene Multipllett-Struktur.

Durch den soeben behandelten Effekt ist eine untere Grenze für den Frequenzabstand der beiden Spin-Gruppen gegeben, bei deren Unterschreitung Unsicherheiten in der Deutung der Meßergebnisse auftreten.

$\Delta\omega$ ist also die Differenz der Resonanzfrequenzen der beiden Spin-Gruppen; wir wollen annehmen, das eine Spin-System sei durch das Störfeld H_k gesättigt, wenn

$$\gamma^2 H_k^2 T_1 T_2 = a$$

d. h.

$$H_k = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{a}{T_1 \cdot T_2}} \quad (20)$$

ist. Weiterhin sei der zulässige relative Fehler zwischen $\Delta\omega$ und der unter Einfluß des Störfeldes gemessenen Frequenzdifferenz

$$\frac{\delta\omega_R}{\Delta\omega} = b. \quad (21)$$

Dann folgt aus (18) (hier muß, da nur das Störfeld auf einer Seite von ω_0 wirksam ist, $\delta\omega_R = \frac{\gamma^2 H_k^2}{2\Delta\omega}$ gesetzt werden) mit (20) und (21)

$$\Delta\omega_{\min} = \sqrt{\frac{a}{2b} \cdot \frac{1}{T_1 \cdot T_2}}. \quad (22)$$

⁷⁾ Vgl. Anderson, l. c.

Nehme
der Mi
10 sec
Proton
Die
aus die
durchg
schen
lässige

Nehmen wir für Flüssigkeiten $T_1 = T_2 = 1 \text{ sec}$, $a = 10$, $b = 5\%$ an, dann ist der Mindestabstand, den die beiden Spin-Systeme haben müssen, $\Delta\omega_{\min} \approx 10 \text{ sec}^{-1}$; es sei darauf hingewiesen, daß dann als „starkes“ Störfeld H_k für Protonen schon 10^{-4} G gelten.

Diese durch (22) vorgegebene Grenze ist zwar zur Zeit noch nicht erreicht; aus diesen Abschätzungen ist jedoch ersichtlich, daß auch bei den bisher durchgeführten Doppelfrequenzexperimenten bereits ein Kompromiß zwischen der Forderung nach Sättigung des einen Spin-Systems und nach zulässiger Frequenzverschiebung des anderen geschlossen werden muß.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1957.

Kernprozesse in Uranerzen

Von Wolfgang Burkhardt

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Zur Erklärung einer Reihe von Abweichungen, die in Uranpechblenden gefunden worden sind (neutroneninduzierte Spaltungen neben spontanen Spaltungen, Pu²³⁹-Gehalt, Anreicherungen verschiedener Isotope) werden die Erzlager als unterkritische Reaktoren angesehen. Damit lassen sich die ersten beiden Effekte quantitativ deuten. Die gemessenen Verschiebungen der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse lassen sich teils auf α -Teilchen-Reaktionen zurückführen, teils müssen nicht-kernphysikalische Deutungsversuche herangezogen werden.

I. Aufgabenstellung

Bei Untersuchungen über gewisse Eigenschaften der Kernspaltung des Urans, insbesondere bei der Bestimmung der Feinstruktur der Häufigkeitsverteilung der Spaltprodukte, daneben aber auch bei der Prüfung der Konstanz der Häufigkeitsverhältnisse der Isotopen verschiedener Elemente in der Natur, wurde in den letzten Jahren gefunden, daß Uranerze eine Reihe von Besonderheiten aufweisen, die bisher noch nicht quantitativ erklärt werden konnten.

1. Durch Vergleich der Feinstruktur der Häufigkeitsverteilung der Spaltprodukte aus uranhaltigen Mineralien, in denen infolge eines beträchtlichen Anteils Seltener Erden mit z. T. sehr großen Absorptionsquerschnitten für langsame Neutronen ein vernachlässigbar kleiner Fluß langsamer Neutronen vorhanden sein muß, mit einer solchen aus Pechblenden, in denen der Anteil an Seltenen Erden wesentlich geringer ist, wurde gefunden, daß ein großer Teil (etwa 30%) der in diesen Pechblenden vorhandenen Spaltprodukte nicht von spontanen, sondern von neutroneninduzierten Spaltungen stammt¹⁾.

2. Zum gleichen Ergebnis gelangte man dadurch, daß man aus Pechblende ein genügend kurzlebiges, also im radioaktiven Gleichgewicht befindliches Spaltprodukt, wie z. B. Sr⁹⁰, quantitativ (ohne Träger) abtrennte und die so gefundene Menge mit derjenigen verglich, die man erhalten würde, wenn nur spontane Spaltungen im Erz erfolgten²⁾.

¹⁾ W. H. Fleming u. H. G. Thode, *Physic. Rev.* **92**, 378 (1953); G. W. Wetherill, *Physic. Rev.* **92**, 907 (1953); B. C. Purkayastha u. G. R. Martin, *Can. J. Chem.* **34**, 293 (1956).

²⁾ P. K. Kuroda u. R. R. Edwards, *J. chem. Physics* **22**, 1940 (1954).

Infolge der Kleinheit des Spaltquerschnittes von Uran für schnelle Neutronen scheidet in allen diesen Fällen die Möglichkeit der Spaltung des Urans direkt durch die bei der spontanen Spaltung des Urans emittierten schnellen Neutronen ($\bar{E}_n \approx 1,5$ MeV) aus. Die Neutronen müssen also bis zu thermischen Energien, wo die Wirkungsquerschnitte hinreichend groß sind, abgebremst werden und in diesem Energiebereich Spaltungen des dort allein eine Rolle spielenden U^{235} verursachen. Eine solche Situation liegt auch in einem mit thermischen Neutronen arbeitenden Kernreaktor vor. In der folgenden Untersuchung soll nun bestimmt werden, ob gewisse Uranerze wie unterkritische Kernreaktoren, d. h. wie neutronen-multiplizierende Medien mit einem Vermehrungsfaktor $k_\infty < 1$, wirken können.

3. Unter Verwendung von sehr genauen chemischen Analysenmethoden und von Impulshöhen-Analysatoren zur Untersuchung der α -Strahlung der abgetrennten Produkte konnten Levine und Seaborg³⁾ Pu^{239} in einer Reihe von Uranerzen, namentlich in Pechblenden, nachweisen.

Da alle Isotope, aus denen Pu^{239} durch α - oder β -Zerfall entstehen könnte, eine sehr geringe Halbwertszeit besitzen, entfällt die Möglichkeit einer langlebigen Muttersubstanz, aus der laufend Pu^{239} nachgeliefert wird. Es bleibt nur die Möglichkeit eines säkularen Gleichgewichtes zwischen der nach der Kernreaktion $U^{231} (n, \gamma) U^{239} \xrightarrow{\beta^-} Np^{239} \xrightarrow{\beta^-} Pu^{239}$ erfolgenden Erzeugung und dem α -Zerfall des Pu^{239} übrig, da seine Halbwertszeit klein im Vergleich zum Alter der untersuchten Erze (etwa 10^9 a) ist.

Da die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Pu^{239} mit Hilfe von schnellen Neutronen zu klein ist, muß wiederum auf das Vorhandensein eines genügend hohen Flusses langsamer Neutronen im Erz geschlossen werden. Die Größe dieses Flusses soll in der folgenden Untersuchung aus Angaben über die Zusammensetzung des Erzes berechnet werden. Levine und Seaborg³⁾ bestimmten als Gleichgewichtsmenge etwa 10^{-11} Pu^{239} -Kerne je Urankern. An sich genügt die Anzahl der bei der spontanen Spaltung des Urans emittierten Neutronen zur Erzeugung dieser Anzahl von Plutoniumkernen, es gilt aber zu zeigen, daß eine hinreichende Anzahl von (n, γ) -Reaktionen an U^{238} -Kernen durch diese Neutronen im Verlaufe ihrer Bremsung und Diffusion verursacht wird, und trotzdem ein genügend hoher Fluß langsamer Neutronen übrig bleibt, um die oben angegebene Zahl von neutroneninduzierten Spaltungen zu erzeugen.

4. Bei massenspektrometrischer Untersuchung der Konstanz der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse verschiedener Elemente in der Natur wurde in den letzten Jahren gefunden, daß einige Isotope leichter Elemente in Uranerzen stark angereichert sind. Es handelt sich dabei um die Isotope $Li^{74)}$, $N^{155)}$, $Ne^{216)}$, $A^{386)}$ 7).

Namentlich im Falle des Lithiums, in dem das Isotop Li^6 einen im Vergleich zu Li^7 sehr großen Absorptionsquerschnitt für langsame Neutronen besitzt, liegt die Vermutung nahe, daß im Erz vorhandene langsame Neutronen die Verschiebung des Häufigkeitsverhältnisses der Isotopen verursacht haben.

³⁾ C. A. Levine u. G. T. Seaborg, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3278 (1951).

⁴⁾ K. Ordschonikidse u. W. Schütze, J. exp. Theor. Phys. UdSSR **29**, 479 (1955).

⁵⁾ W. C. White u. H. Yagoda, Science **111**, 307 (1950).

⁶⁾ G. W. Wetherill, Physic. Rev. **96**, 679 (1954).

⁷⁾ W. H. Fleming u. H. G. Thode, Physic. Rev. **90**, 857 (1953).

Ähnlich liegt der Fall beim Stickstoff, wo das Isotop N^{14} einen um mehrere Größenordnungen höheren Absorptionsquerschnitt für langsame Neutronen besitzt als N^{15} . Auch im Falle von Ne^{21} und A^{38} gibt es Kernreaktionen mit langsamen Neutronen, die zu diesen Isotopen führen, nämlich $Ne^{20} (n, \gamma) Ne^{21}$ und $Cl^{37} (n, \gamma) Cl^{38} \xrightarrow{\beta^-} A^{38}$. Für alle diese Kernprozesse muß untersucht werden, ob der im Erz vorhandene Fluß langsamer Neutronen hinreicht, um die gemessenen Anreicherungsgrade der Isotopen zu ergeben, oder ob die bei diesen leichten Kernen ebenfalls zu erwartenden, durch α -Teilchen induzierten Kernreaktionen hierfür verantwortlich sind.

II. Arbeitshypothese

Ausgehend von den oben angeführten Beobachtungen wird nun folgende Arbeitshypothese aufgestellt:

In gewissen Uranmineralien werden die bei der spontanen Spaltung des Urans emittierten schnellen Neutronen, ferner die durch (α, n) -Prozesse an leichtatomigen Verunreinigungen des Erzes und die durch die kosmische Strahlung im Erz erzeugten Neutronen bis zu thermischen Energien abgebremst durch im Erz vorhandene hinreichend leichte Atomkerne, nämlich durch die stets anwesenden Wasserstoffkerne und in geringerem Maße auch durch Sauerstoffkerne. Im thermischen Energiebereich erfolgt eine Neutronenvermehrung durch Spaltung der U^{235} -Kerne. Das bewirkt keine fortlaufende Kettenreaktion wie in einem arbeitenden Kernreaktor, sondern nur kurze Reaktionsfolgen, die in diesem „unterkritischen Reaktor“ infolge der zahlreichen Verunreinigungen des Erzes immer wieder abreißen.

Um überhaupt das Verhalten von Neutronen in einer solchen Erzlagerrstätte mit Hilfe der Modellvorstellung eines multiplizierenden und bremsenden Mediums berechnen zu können, muß folgende Annahme getroffen werden:

Das untersuchte Erzlager ist nach allen Richtungen hin sehr ausgedehnt, so daß alle Oberflächeneffekte, d. h. das Auslaufen der Neutronen aus dem angenommenen unterkritischen Reaktor, vernachlässigt werden können.

Die Gültigkeit dieser Voraussetzung, die im einzelnen bedeutet, daß die Ausdehnung des Erzlagers nach allen Richtungen groß gegen die Diffusions- und Bremslänge der Neutronen im Erz ist, muß natürlich für das untersuchte Uranvorkommen untersucht werden.

Die Voraussetzung einer solchen Rechnung ist das Vorliegen genügend genauer Analysenergebnisse für die in den oben angeführten Arbeiten untersuchten Erze. Leider liegen seit 1940 keine Veröffentlichungen von Analysendaten für solche Mineralien mit hohem Urangehalt — es handelt sich dabei meist um Pechblendens aus Kanada und dem Kongogebiet — vor. Die älteren veröffentlichten Analysen dieser Erze sind zum größten Teil viel zu ungenau, um als Grundlage der folgenden Rechnungen dienen zu können, weil man damals die für den hier vorliegenden Zweck sehr wichtigen, aber sehr geringfügigen Verunreinigungen an Seltenen Erden mit ihren hohen Absorptionsquerschnitten für langsame Neutronen nicht oder nur ungenau erfaßte. Auch der Wassergehalt der untersuchten Proben wird kaum angegeben, weil die hier interessierenden Pechblendens größtenteils amorph sind und ihr Wassergehalt auch innerhalb eines Vorkommens entsprechend dem Verwitterungsgrad stark

schwa
Pechb
oder
I
für d
Marb
1939.
Pechb
verwe

An

U₂O
Pb
ThO
SiO₂
CaO
MgO
CuO
Ag
MnO
Ce₂O₃

Gl
Messu
und c
fund
Es
mit c
der E
Spalt
leicht
spalt
toren
Rech
1.
2.
Neut
3.
tunge
4.
nium
5.
leicht
a)
Weinf
b)

schwankt (zwischen 1% und 10%)⁸⁾. Außerdem treten stets zusammen mit Pechblenden auch deren hydratische Zersetzungsprodukte wie z. B. Schoepit oder Bequerelit mit hohem Wassergehalt auf.

Die einzigen Analysendaten, die nach sorgfältiger Durchsicht der Literatur für die folgenden Rechnungen verwendet werden konnten, sind die von Marble⁹⁾ für Pechblende vom Großen Bärensee in Kanada aus dem Jahre 1939. Marble untersuchte 2 Proben von verschiedenen Stellen des dortigen Pechblendevorkommens, die zur Kontrolle beide in den folgenden Rechnungen verwendet worden sind.

Tabelle 1

Analysenergebnisse zweier Pechblendeproben vom Großen Bärensee in Kanada

	G_1 (%)			G_2 (%)	
	Probe I	Probe II		Probe I	Probe II
U ₃ O ₈	61,56	34,66	Seltene Erden	1,23	0,66
Pb	10,51	5,88	Fe ₂ O ₃	1,52	6,35
ThO ₂	< 0,01	< 0,01	Al ₂ O ₃	0,27	0,45
SiO ₂	15,26	44,07	TiO ₂	0,05	0,00
CaO	1,44	1,90	BaO	0,01	0,01
MgO	0,26	0,87	K ₂ O + Na ₂ O	1,36	0,00
CuO	1,11	1,21	V ₂ O ₅ + MoO ₃	1,14	0,32
Ag	0,01	0,04	NiO + CoO	2,42	0,62
MnO	< 0,01	0,00	S	0,37	0,66
Ce ₂ O ₃	0,18	0,58	H ₂ O	1,53	2,39
				100,25	100,68
			Dichte (g/cm ³)	5,95	3,70

Glücklicherweise betreffen auch die meisten der in Abschnitt I angeführten Messungen Erze aus dem Gebiet des Großen Bärensees, so daß die Rechnungen und die darauf beruhenden Vergleiche mit den Meßergebnissen genügend fundiert sind.

Es wird also ein unterkritischer homogener unendlich ausgedehnter Reaktor mit der durch die Analysendaten gegebenen Zusammensetzung als Modell der Erzlagerstätten untersucht, worin Uran infolge der bei seinen spontanen Spaltungen emittierten Neutronen, zuzüglich der durch (α , n)-Prozesse an leichten Begleitelementen emittierten Neutronen, als Neutronenquelle und spaltbare Substanz, Wasserstoff und Sauerstoff als Bremssubstanzen (Moderatoren) und die Verunreinigungen des Erzes als Absorber dienen. Der Gang der Rechnung verläuft wie folgt:

1. Berechnung des Multiplikationsfaktors des Modellreaktors.
2. Berechnung des im Modellreaktor vorhandenen Flusses thermischer Neutronen.
3. Berechnung des Verhältnisses der Zahl der neutroneninduzierten Spaltungen zur Zahl der spontanen Spaltungen.
4. Berechnung der im Gleichgewicht mit dem Uran vorhandenen Plutoniummenge.
5. Berechnung der Verschiebungen der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse leichter Elemente.

⁸⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 55: Uran und Isotope, Weinheim/Bergstraße 1936.

⁹⁾ J. P. Marble, American Mineralogist **24**, 272 (1939).

III. Berechnung des Multiplikationsfaktors des Modellreaktors

a) Definition

Als Multiplikationsfaktor eines Systems, in dem eine Kettenreaktion abläuft, bezeichnet man das Verhältnis der Anzahl der Neutronen irgendeiner Generation zur Anzahl derselben in der unmittelbar vorhergehenden Generation. In einem unendlich ausgedehnten System wird der Vermehrungsfaktor mit k_{∞} bezeichnet.

Im vorliegenden Fall kann man nach Fermi und Wigner¹⁰⁾ den Multiplikationsfaktor mit Hilfe der sogenannten Vier-Faktor-Formel berechnen:

$$k_{\infty} = \epsilon p f \eta.$$

ϵ , der sogenannte Faktor der schnellen Spaltung, ist definiert als das Verhältnis der Gesamtzahl schneller Neutronen, erzeugt durch die von Neutronen aller Energien verursachten Spaltungen, zur Zahl derjenigen Neutronen, die durch die von thermischen Neutronen allein verursachten Spaltungen erzeugt werden.

p , die Wahrscheinlichkeit der Vermeidung des Resonanzeinfanges, ist definiert als das Verhältnis der Zahl der je Zeiteinheit thermisch werdenden Neutronen zur Zahl der je Zeiteinheit erzeugten schnellen Neutronen.

f , die sogenannte thermische Ausnützung, ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der während einer Zeiteinheit im Uran absorbierten thermischen Neutronen zur Gesamtzahl der im System absorbierten thermischen Neutronen.

η ist die Anzahl der schnellen Spaltneutronen, die je durch einen Urankern absorbiertes Neutron emittiert werden.

Während die Größe η durch unmittelbare Messung gewonnen werden kann, hängen die übrigen Größen ϵ , p , f von den Anzahlen der je Volumeneinheit des multiplizierenden Mediums vorhandenen Kerne und deren Eigenschaften (Atomgewicht, Absorptions- und Streuquerschnitt usw.) ab, müssen also jeweils neu berechnet werden.

b) Bestimmung der Ausgangsdaten

Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Gewichtsanteilen G_i , die sich meist auf Oxyde beziehen, muß nun der Gehalt der beiden Proben des untersuchten Erzes an den einzelnen Elementen berechnet werden.

Wenn G_i der Gehalt der Probe an der Verbindung $X^i O_m$ ist, so ergibt sich der Gewichtsanteil γ_i des Elementes X^i als $\gamma_i = G_i n A_i / M_i$, worin A_i das Atomgewicht des Elementes X^i und M_i das Molekulargewicht der untersuchten Verbindung ist. Bei den zu Gruppen aus mehreren Komponenten zusammengefaßten Verbindungen muß eine Aufteilung erfolgen, weil die Absorptionsquerschnitte der einzelnen Komponenten verschieden sind. Der Aufteilung wird eine kürzlich veröffentlichte Tabelle der kosmischen Häufigkeiten der Elemente¹¹⁾ zugrunde gelegt. Bei den Seltenen Erden erscheint dieser Weg hinreichend gerechtfertigt, weil man annehmen darf, daß die kosmische Häufigkeit der Elemente dieser Gruppe gleich der in der Erdkruste ist. Außerdem ist es infolge ihrer so ähnlichen chemischen Eigenschaften sehr unwahrscheinlich, daß sie sich bei irgendwelchen kosmochemischen Prozessen voneinander trennen. Diese Argumentation gilt um so mehr, als hier nur die Häufigkeits-

¹⁰⁾ E. P. Wigner, J. Appl. Phys. **17**, 857 (1946); E. Fermi, Science **105**, 27 (1947).

¹¹⁾ H. E. Suess u. H. C. Urey, Rev. mod. Physics **28**, 53 (1956).

verhältnisse interessieren. Die kosmischen Häufigkeiten k_i der Seltenen Erden und einiger anderer Elemente, die unten benötigt werden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Das Produkt aus der kosmischen Häufigkeit k_i des Elementes X^i und dem Molekulargewicht M_i der Verbindung $X^i_2O_3$ (die Seltenen Erden sind meist dreiwertig) ist dem Gewichtsanteil dieser Verbindung am uns zugänglichen Teil des Kosmos proportional. Dividiert man dieses Produkt noch durch die Summe dieser Produkte für alle Seltenen Erden, so erhält man den relativen Gewichtsanteil dieser Verbindung, der nur noch mit G_{SE} , der in der Analyse für alle Seltenen Erden zusammen bestimmten Menge, multipliziert zu werden braucht, um den gesuchten absoluten Gewichtsanteil G_i der Verbindung $X^i_2O_3$ am Erz zu erhalten. Daraus kann γ_i wie oben berechnet werden. Den Seltenen Erden werden hier noch Scandium und Yttrium zugerechnet, weil diese Elemente meist zusammen mit den Seltenen Erden abgetrennt werden. Da Cer in Tabelle 1 einzeln aufgeführt ist, braucht es bei dieser Aufteilung nicht berücksichtigt zu werden.

Bei der Aufteilung der übrigen Gruppen, nämlich Na—K, Ni—Co, V—Mo wird ähnlich verfahren, obwohl hier das Argument der großen chemischen Ähnlichkeit weniger zwingend ist. Der Einfluß dieser Elemente auf die Neutronenbilanz ist aber hinreichend gering, so daß der dadurch verursachte Fehler vernachlässigt werden kann.

Der ebenfalls stark interessierende Gehalt an Sauerstoff ist bei den Oxyden stets die Differenz $G_i - \gamma_i$.

Man erhält so die in Tabelle 3 aufgeführten Gewichtsanteile γ_i der einzelnen in der Analyse erfaßten Elemente für die beiden Proben. In den letzten beiden Spalten dieser Tabelle sind die für die folgenden Rechnungen benötigten Absorptions- und Streuquerschnitte σ_a^{th} bzw. σ_s^{th} für thermische Neutronen¹²⁾ eingetragen.

c) Berechnung der thermischen Ausnützung f

Für homogene Systeme ist die Wahrscheinlichkeit f , daß ein thermisches Neutron bei seinem Wege durch das System von einem Urankern absorbiert wird, definitionsgemäß gegeben durch:

$$f = N_U \sigma_a^{\text{th}}(U) / \left[N_U \sigma_a^{\text{th}}(U) + \sum_i N_i \sigma_a^{\text{th}}(i) \right].$$

¹²⁾ D. J. Hughes u. J. A. Harvey, Neutron Cross Sections, New York 1955.

Tabelle 2

Kosmische Häufigkeiten der Seltenen Erden (außer Ce) und einiger anderer Elemente

Kosmische Häufigkeit k_i (Si = 10^6)		Kosmische Häufigkeit k_i (Si = 10^6)	
Li	100	Mo	2,42
Be	20	La	2,00
B	24	Pr	0,40
O	$2,15 \cdot 10^7$	Nd	1,44
F	1600	Sm	0,664
Na	$4,38 \cdot 10^4$	Eu	0,187
Mg	$9,12 \cdot 10^5$	Gd	0,684
Al	$9,48 \cdot 10^4$	Tb	0,0956
Cl	8850	Dy	0,556
K	3160	Ho	0,118
Sc	28	Er	0,316
V	220	Tm	0,0318
Co	1800	Yb	0,220
Ni	$2,74 \cdot 10^4$	Lu	0,050
Y	8,9		

Tabelle 3
Gewichtsanteile γ_i und Wirkungsquerschnitte der einzelnen Elemente

	Probe I	Probe II	$\sigma_a^{th} (b)$	$\sigma_a^{th} (b)$
U	52,20	29,39	7,68	8,3
Pb	10,51	5,88	0,170	11
Th	0,01	0,01	7,0	12,5
Si	7,13	20,60	0,13	1,7
Ca	1,03	1,36	0,43	3,1
Mg	0,16	0,52	0,063	3,6
Cu	0,89	0,97	3,69	7,2
Ag	0,01	0,04	62	6
Mn	0,01	0,00	13,2	2,3
Ce	0,15	0,50	0,70	9
Sc	0,38	0,20	24,0	24
Y	0,24	0,13	1,38	3
La	0,08	0,04	8,9	15
Pr	0,02	0,01	11,2	4
Nd	0,06	0,03	46	16
Sm	0,03	0,02	5500	29
Eu	0,01	0,00	4600	8
Gd	0,03	0,02	46000	160
Dy	0,03	0,01	1100	100
Ho	0,01	0,00	64	18
Er	0,02	0,01	166	15
Yb	0,01	0,01	36	12
Fe	1,06	4,44	2,53	11
Al	0,14	0,24	0,230	1,4
Ti	0,03	0,00	5,6	4
Ba	0,01	0,01	1,17	8
K	0,11	0,00	1,97	1,5
Na	0,91	0,00	0,505	4,0
V	0,63	0,18	5,1	5
Mo	0,01	0,00	2,5	7
Ni	1,78	0,46	4,6	17,5
Co	0,12	0,03	37,0	7
S	0,37	0,66	0,49	1,1
H	0,17	0,27	0,330	38
O	21,89	34,64	0,000	4,2
	100,25	100,68		

N_U ist hierin die Anzahl der Urankerne, N_i die Anzahl der Kerne des Elementes X^i je Volumenelement der Probe. Die Summation erfolgt über alle Elemente, die außer dem Uran in der Probe vorhanden sind.

Da $N_i/N_U = \gamma_i A_U/\gamma_U A_i$ ist, erhält man

$$1/f = 1 + \sum_i \{\gamma_i \sigma_a^{th} A_U/\gamma_U \sigma_a^{th} (U) A_i\}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und den oben angeführten Daten erhält man als thermische Ausnützung für

$$\text{Probe I} \\ f = 0,13$$

$$\text{Probe II} \\ f = 0,11.$$

Den überragenden Einfluß des stärksten Neutronenabsorbers, des Gadoliniums, kann man wie folgt erkennen. Ohne Berücksichtigung des Gadoliniums

erhält man für Probe I $f' = 0,41$, während sich bei alleiniger Berücksichtigung des Gadoliniums, also bei Vernachlässigung aller anderen absorbierenden Elemente (außer Uran) ebenfalls für Probe I $f'' \approx 0,16$ ergibt, also ein Wert, der nur um 23% höher liegt, als der bei Berücksichtigung aller Elemente erhaltene.

d) Berechnung der Wahrscheinlichkeit p der Vermeidung des Resonanzeinfanges

Im Falle einer homogenen Mischung von Uran und Bremssubstanz (von der man annimmt, daß sie einen vernachlässigbaren Absorptionsquerschnitt für Neutronen im untersuchten Energiebereich besitzt) wird nach Wigner¹³⁾ die Wahrscheinlichkeit p , daß ein Neutron während seiner Bremsung nicht vom Uran resonanzabsorbiert wird, gegeben durch:

$$p = \exp \left\{ - \int \frac{N_U \sigma_a}{N_U \sigma_a + N_s \xi E} dE \right\},$$

worin ξ der mittlere logarithmische Energieverlust je Zusammenstoß eines Neutrons mit einem Kern der Masse A ist:

$$\xi = \overline{\ln E_1/E_2} = 1 + \{(A-1)^2/2A\} \ln(A-1)/(A+1).$$

Die Integration erfolgt über den Energiebereich, in dem die Resonanzabsorption durch U^{238} eine Rolle spielt. σ_s und σ_a sind Streu- und Absorptionsquerschnitt im untersuchten Medium, von denen σ_a eine Funktion der Energie ist. σ_s wird als energieunabhängig angenommen, E_1 und E_2 sind die Neutronenenergien vor und nach einem Zusammenstoß.

Da im vorliegenden Fall mehrere Substanzen vorhanden sind, die infolge ihrer geringen Masse bei der Neutronenbremsung eine Rolle spielen, aber nur eine absorbierende, nämlich das Uran, muß man obiges Integral wie folgt schreiben:

$$\int \frac{N_U \sigma_a(U)}{N_U \sigma_a(U) + \sum_i N_i \sigma_s(i)} \frac{dE}{\xi E} = \frac{N_U}{\xi \sum_i N_i \sigma_s(i)} \int \frac{\sigma_a(U)}{1 + \frac{N_U \sigma_a(U)}{\sum_i N_i \sigma_s(i)}} \frac{dE}{E}.$$

(Die Summation erfolgt hier über alle Elemente X^i und Uran). Da gilt:

$$\bar{\xi} = \frac{\sum_i \xi_i N_i \sigma_s(i)}{\sum_i N_i \sigma_s(i)},$$

folgt weiter:

$$\frac{N_U}{\xi \sum_i N_i \sigma_s(i)} \int \frac{\sigma_a(U)}{1 + \frac{N_U \sigma_a(U)}{\sum_i N_i \sigma_s(i)}} \frac{dE}{E} = \frac{1}{N_U \sum_i \xi_i N_i \sigma_s(i)} \int \frac{\sigma_a(U)}{1 + \frac{1}{N_U} \sum_i N_i \sigma_s(i)} \frac{dE}{E}.$$

Der Wert B des letzten Integrals ist als Funktion von $(1/N_U) \sum_i N_i \sigma_s(i)$, der Größe des Gesamtstreuquerschnittes je Urankern, experimentell bestimmt worden und in Kurvenform niedergelegt¹³⁾. Die für die Rechnung verwendeten

¹³⁾ Reactor Handbook Physics, New York 1955, S. 480ff.

Werte von $\sigma_s(i)$ und ξ_i für die Elemente Uran, Wasserstoff und Sauerstoff sind¹²⁾

$$\sigma_s(\text{U}) = 8,3 \text{ b}; \quad \xi_{\text{U}} = 0,0084$$

$$\sigma_s(\text{H}) = 21 \text{ b}; \quad \xi_{\text{H}} = 1,00$$

$$\sigma_s(\text{O}) = 3,8 \text{ b}; \quad \xi_{\text{O}} = 0,12.$$

Die Werte der Streuquerschnitte sind die für $E_n = 6,7 \text{ eV}$, der Energie der tiefsten Resonanzstelle des U^{238} . Die anderen ebenfalls in der Probe vorhandenen leichten Kerne, wie z. B. die des Siliziums, können bei der Errechnung von p vernachlässigt werden, weil einerseits ihre Anteile, andererseits ihre Bremsvermögen zu gering sind im Vergleich zu H und O. Die für die Rechnung benötigten Kernzahlverhältnisse bestimmt man mit Hilfe der Beziehung $N_i/N_{\text{U}} = A_{\text{U}} \gamma_i / A_i \gamma_{\text{U}}$ aus den in Tabelle 3 angegebenen Werten. Man erhält

	Probe I	Probe II
$N_{\text{H}}/N_{\text{U}}$	= 0,77	2,2
$N_{\text{O}}/N_{\text{U}}$	= 6,2	18
$\frac{1}{N_{\text{U}}} \sum_i N_i \sigma_s(i)$	= 48	121
B	= 17	26
p	= 0,42	0,62.

Zur Klärung der Frage, ob nicht der im Erz vorhandene Sauerstoff allein zur Erzielung eines vernünftigen Wertes von p genügt, wurde p für den Fall I allein mit Sauerstoff als Moderator berechnet. Dabei ergibt sich

$$p = 0,004,$$

d. h. ein viel zu niedrig liegender Wert, denn aus ihm würde folgen, daß praktisch kein Spaltneutron thermische Energien erreicht. Das steht aber im Widerspruch zu den in Abschnitt I aufgeführten Meßergebnissen, denn es würde bedeuten, daß der Anteil der neutroneninduzierten Spaltungen im Erz praktisch Null ist.

Berechnet man p für die Probe I allein mit Wasserstoff als Moderator, so findet man $p = 0,47$, also einen Wert, der um 13% höher liegt als im Falle von Wasserstoff und Sauerstoff als Moderatoren. Das folgt aus der Tatsache, daß durch den zusätzlichen Sauerstoff mit seiner im Vergleich zum Wasserstoff höheren Masse, also geringerem Bremsvermögen, die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, daß ein Neutron in die gefährlichen Energiebereiche, in denen Resonanzabsorption stattfindet, hineingestreut wird. Man erkennt aber aus dem verhältnismäßig geringen Unterschied der beiden Werte (mit und ohne Berücksichtigung des Sauerstoffes), welche dominierende Rolle der Wasserstoff bei der Neutronenbremsung im Erz spielt.

e) Berechnung des Faktors ϵ der schnellen Spaltung

Der Faktor ϵ trägt der Tatsache Rechnung, daß die Neutronenzahl durch Uranspaltung mittels schneller Neutronen etwas vermehrt wird. In diesem Energiegebiet herrscht die Spaltung des mengenmäßig viel stärker als U^{235}

vertretenen Isotopes U^{238} vor. Die Schwellenenergie für die Spaltung dieses Isotopes liegt bei einer Neutronenenergie von etwa 1 MeV, der Querschnitt verläuft ab etwa 1,5 MeV nahezu konstant¹²⁾.

Zur Berechnung von ε kann man einen Ausdruck verwenden, der in der Literatur¹⁴⁾ für die Bestimmung von ε in inhomogenen Systemen, also für Uranblöcke in einer Bremssubstanz, angegeben worden ist:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\left[(v_s - 1) - \frac{\sigma_e}{\sigma_f} \right] \frac{\sigma_f}{\sigma} P}{1 - P' \left(\frac{v_s \sigma_f + \sigma_e}{\sigma} \right)}.$$

Hierin ist $\sigma = \sigma_f + \sigma_i + \sigma_e + \sigma_c$ der Gesamtquerschnitt von natürlichem Uran für Spaltneutronen. Die einzelnen Komponenten dieses Gesamtquerschnittes sind:

σ_f — der Querschnitt für Spaltung, σ_i — der für unelastische Streuung, σ_e — der für elastische Streuung und σ_c — der für Einfang. v_s ist die Zahl der bei Spaltung vom Uran durch schnelle Neutronen emittierten Spaltneutronen. P ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein schnelles Neutron in einem Uranblock einen Zusammenstoß erleidet. P' ist die Wahrscheinlichkeit für zwei und mehr Zusammenstöße im Block.

Setzt man nun in diesem Ausdruck $P = P' = 1$, d. h. betrachtet man einen sehr großen Block, und erweitert man den Querschnitt für unelastische Streuung σ_i um das Glied $(N_H/N_U) \sigma_e(H) + (N_O/N_U) \sigma_e(O)$, weil ja sowohl ein unelastischer Zusammenstoß mit einem Urankern wie auch ein elastischer Zusammenstoß mit einem Wasserstoff- oder Sauerstoffkern ein Spaltneutron unterhalb die Schwellenenergie für Spaltung von U^{238} bringt, so erhält man genau die auf den hier interessierenden Fall einer homogenen Mischung von Uran mit Wasserstoff und Sauerstoff anwendbare Formel. Die übrigen ebenfalls im Erz vorhandenen Kerne können wieder infolge ihres geringen Bremsvermögens vernachlässigt werden. Nach einigen Umformungen erhält man so den Ausdruck:

$$\varepsilon = 1 + \frac{(v_s - 1) \sigma_f - \sigma_e}{\sigma - v_s \sigma_f - \sigma_e}.$$

Die zur Berechnung verwendeten Querschnitte sind:

Uran: $\sigma = 4,3 \text{ b}$; $\sigma_f = 0,29 \text{ b}$; $\sigma_e = 1,5 \text{ b}$; $\sigma_c = 0,04 \text{ b}^{14)}$;

Wasserstoff: $\sigma_s = 3,4 \text{ b}$;

Sauerstoff: $\sigma_s = 2,0 \text{ b}^{13)}$.

Die Werte von σ_s für Wasserstoff und Sauerstoff entsprechen einer Neutronenenergie von etwa 1,5 MeV. Für v_s wurde der Wert 2,55 gefunden. Mit Hilfe der oben bestimmten Konzentrationen N_H/N_U und N_O/N_U erhält man:

	Probe I	Probe II
$\varepsilon =$	1,02	1,01.

Aus der Kleinheit von $\varepsilon - 1$ erkennt man die Berechtigung der oben vorgebrachten Behauptung, daß bei den in den Pechblenden beobachteten Beson-

¹⁴⁾ S. Glasstone u. M. C. Edlund, The Elements of Nuclear Reactor Theory, New York 1952, S. 276ff.

derheiten die durch schnelle Neutronen verursachten Kernprozesse keine wesentliche Rolle spielen. Gemäß dem oben gefundenen Wert von ε würde nämlich z. B. die Zahl der neutroneninduzierten Spaltungen nur etwa 1% der spontanen Spaltungen betragen.

1) Berechnung des Multiplikationsfaktors k_{∞}

Da η experimentell bestimmt worden ist als

$$\eta = 1,34^{12}),$$

erhält man $k_{\infty} = \varepsilon p f \eta$ als das Produkt der in den letzten Abschnitten berechneten Größen:

	Probe I	Probe II
$k_{\infty} =$	0,075	0,096.

Aus diesen für die beiden Proben der kanadischen Pechblende berechneten sehr geringen Multiplikationsfaktoren der Größenordnung 0,1 folgt, daß der Fluß thermischer Neutronen durch die neutroneninduzierten Spaltungen nicht wesentlich (um etwa 10%) erhöht wird. Auf der anderen Seite ermöglicht aber der oben berechnete Wert von p , der Wahrscheinlichkeit der Vermeidung des Resonanzneutronenfangs, nämlich $p \approx 0,5$, daß überhaupt ein nennenswerter Fluß thermischer Neutronen im Erz existiert. Beides steht nicht im Widerspruch zu den in Abschnitt I angegebenen experimentellen Befunden, es bleibt aber nachzuweisen, ob damit auch eine quantitative Bestätigung der Meßergebnisse erreicht wird.

In jüngster Zeit wurde in einem anderen Zusammenhang von P. K. Kuroda¹⁵⁾ der Multiplikationsfaktor k_{∞} für Pechblende vom Großen Bärensee ebenfalls berechnet. Folgende Ergebnisse wurden angegeben:

$$p = 0,37; \quad f = 0,08; \quad k_{\infty} = 0,041.$$

Diese Werte liegen niedriger als die in der vorliegenden Arbeit berechneten. Wie der gleichfalls mitgeteilte Wert von $N_{\text{Pb}}/(N_{\text{U}} + 0,36 N_{\text{Th}}) = 0,202$ (der für die Altersbestimmung des Minerals benötigt wird) zeigt, ist Kuroda von anderen Analysendaten ausgegangen, denn in den hier durchgerechneten Beispielen erhält man für dieses Verhältnis 0,231 bzw. 0,230. Es ist ferner zu bemerken, daß in den Wert von p entscheidend der Wassergehalt des Erzes, in den hier untersuchten Proben betrug er 1,53% bzw. 2,39%, eingeht. Eine kritische Durchsicht der Literatur zeigt aber, daß Uranpechblenden im allgemeinen mehr Wasser, bis zu 5%, enthalten können, so daß die hier verwendeten Daten für den Wassergehalt noch konservativ erscheinen und keineswegs als zu hoch angesehen werden können. Der Unterschied in f rührt sicher von einem verschiedenen Aufteilungsschlüssel für die Seltenen Erden her. Eine in der oben verwendeten Arbeit von H. E. Suess und H. C. Uréy¹¹⁾ abgedruckte Tabelle zeigt nämlich, daß man bisher den Anteil der Seltenen Erden mit den höchsten Absorptionsquerschnitten (Gd und Dy) wesentlich höher annahm als in der zitierten Arbeit. Der Unterschied beträgt bei Gd 13% und bei Dy 80%, was natürlich ein wesentlich kleineres f ergibt.

¹⁵⁾ P. K. Kuroda, J. chem. Physics **25**, 1295 (1956).

g) Abschätzung von Diffusions- und Bremslänge im untersuchten Medium

Die oben getroffene Annahme der sehr großen Ausdehnung des untersuchten Erzlagers bedeutet, daß dessen Dimensionen groß gegen die sogenannte Wanderungslänge (migration length) M der Neutronen im Erz sind. M ist ein Maß für den mittleren (vektoriellen) Abstand des Erzeugungsortes eines schnellen Neutrons von dem Punkt, wo es als thermisches Neutron absorbiert wird.

Man definiert

$$M^2 = \Lambda^2 + L^2.$$

Λ ist die Bremslänge bis zu thermischen Energien, L die Diffusionslänge der thermischen Neutronen im Erz.

Eine exakte Berechnung der Bremslänge für das untersuchte Medium erfordert eine sehr umfangreiche Rechnung, weil die zahlreichen im Erz vorhandenen Protonen mit ihrer der des Neutrons praktisch gleichen Masse die Anwendung bequemer Näherungsformeln nicht gestatten, bei genauerer Rechnung aber alle anderen ebenfalls anwesenden Kerne auch berücksichtigt werden müßten. Für den vorliegenden Zweck genügt aber eine grobe Abschätzung der Größe der Bremslänge, die wie folgt durchgeführt werden soll.

Bei der Berechnung des Einflusses der Resonanzabsorption im U^{238} auf die Neutronenvermehrung wurde oben gezeigt, wie dominierend der vorhandene Wasserstoff die Neutronenbremsung beeinflusst. Nimmt man nun an, daß die im Erz vorhandenen Protonen allein die Neutronenbremsung verursachen, so kann man mit Hilfe der Beziehung

$$\Lambda(\text{Erz})/\Lambda(\text{H}_2\text{O}) = N_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O})/N_{\text{H}}(\text{Erz})$$

aus der oben berechneten Protonenkonzentration im Erz $N_{\text{H}}(\text{Erz})$ und der bekannten Größe der Bremslänge $\Lambda(\text{H}_2\text{O})$ im normalen Wasser mit der Protonenkonzentration $N_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O})$ die gesuchte Bremslänge $\Lambda(\text{Erz})$ berechnen. Die Größe $N_{\text{H}}/N_{\text{U}}$ ist bereits oben bestimmt worden. N_{U} , die Zahl der Urankerne je Volumeneinheit des Erzes, ergibt sich als

$$N_{\text{U}} = (L_0/A_{\text{U}}) (\gamma_{\text{U}}/100) \varrho,$$

worin L_0 die Loschmidtsche Zahl ($6,02 \cdot 10^{23}$) und ϱ die Erzdichte sind.

Im normalen Wasser mit $N_{\text{H}} = 6,7 \cdot 10^{22}$ Protonen je cm^3 beträgt die Bremslänge $\Lambda(\text{H}_2\text{O}) = 5,74 \text{ cm}^{16}$. Man erhält so folgende Werte:

	Probe I	Probe II
$N_{\text{H}}/N_{\text{U}}$	0,77	2,2
N_{U}	$7,9 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^{21}$
$N_{\text{H}}(\text{Erz})$	$6,0 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$
$\Lambda(\text{Erz}) (\text{cm})$	63	64.

Zur Abschätzung der Diffusionslänge genügt hier die Näherungsformel:

$$1/L^2 = 3 \left\{ N_{\text{U}} \sigma_{\text{a}}^{\text{th}}(\text{U}) + \sum_i N_i \sigma_{\text{a}}^{\text{th}}(i) \right\} \left\{ N_{\text{U}} \sigma_{\text{s}}(\text{U}) + \sum_i N_i \sigma_{\text{s}}^{\text{th}}(i) \right\}.$$

Man kann diese Formel wie folgt für die Meßwerte passend umschreiben:

$$1/L^2 = 3 N_{\text{U}}^2 \sigma_{\text{a}}^{\text{th}}(\text{U}) \sigma_{\text{s}}^{\text{th}}(\text{U}) (1/f) \left\{ 1 + \sum_i \gamma_i A_{\text{U}} \sigma_{\text{s}}^{\text{th}}(i) / \gamma_{\text{U}} \sigma_{\text{s}}^{\text{th}}(\text{U}) A_i \right\}.$$

¹⁶⁾ S. Glasstone, Principles of Nuclear Reactor Engineering, New York 1955, S. 166.

Mit Hilfe der in Tabelle 3 eingetragenen Werte für die Streuquerschnitte der beteiligten Elemente erhält man für die Probe I:

$$L = 1,1 \text{ cm.}$$

Die Rechnung für Probe II ergibt eine Diffusionslänge der gleichen Größenordnung wie Probe I. Diese geringen Werte von L lassen sich durch den starken Einfluß der Seltenen Erden erklären, der schon bei der Berechnung der thermischen Ausnützung f bemerkt wurde. Für die Wanderungslänge, die für die hier untersuchten Proben praktisch allein durch die Bremslänge gegeben wird, erhält man also

$$M \approx 65 \text{ cm.}$$

Es ist nun zu prüfen, ob die Pechblendevorkommen, aus denen die der Rechnung zugrunde gelegten Proben stammen, wirklich Dimensionen besitzen, die groß gegenüber $\approx 65 \text{ cm}$ sind, ob also die oben getroffene Annahme einer unendlich großen Ausdehnung des Modellmediums berechtigt ist. Leider sind wieder die Angaben über die Mächtigkeiten der Pechblendelagerstätten nicht genügend genau. In der Literatur¹⁷⁾ finden sich lediglich folgende Angaben über das Pechblendevorkommen am Großen Bärensee in Kanada (Eldorado-Mine, Port Radium, Northwest Territories):

„Alle Adern befinden sich in Bruchzonen, die mehrere Tausend Fuß längs der Oberfläche verfolgt werden können. Die Adern variieren in ihrer Breite von einigen Zoll bis zu 15 Fuß. Ein Erzkörper, der ein Netzwerk von sich schneidenden Brüchen darstellt, wird bis zu einer Breite von 40 Fuß abgebaut. Die Erzkörper besitzen eine Länge von 500 bis 700 Fuß. Es ist bekannt, daß sie sich bis zu mehr als 600 Fuß Tiefe erstrecken.“

Für die Shinkolobwe-Mine im belgischen Teil des Kongobeckens, aus der auch einige Proben auf die hier interessierenden Besonderheiten untersucht worden sind, wird in der gleichen Quelle angegeben, daß die Adernbreite von einigen Zoll bis zu mehreren Fuß bei einer Länge von ebenfalls mehreren Fuß variiert.

Zumindest für das kanadische Pechblendelager am Großen Bärensee ist also die Voraussetzung einer genügend großen Ausdehnung in allen Dimensionen an vielen Stellen hinreichend erfüllt.

IV. Berechnung des im Modellreaktor vorhandenen Fußes thermischer Neutronen

a) Die spontane Spaltung als Neutronenquelle im Erz

Experimentell ist die Zahl der je Gramm normales Uran und sec emittierten Neutronen als

$$n = 1,65 \cdot 10^{-2}$$

bestimmt worden¹⁸⁾.

Dieser Wert ist noch auf die Dichte und den Urananteil der untersuchten Proben umzurechnen, um die gesuchte Größe, die Zahl α_{ss} der je sec und je cm^3 Erz emittierten Neutronen zu erhalten. Es gilt

$$\alpha_{ss} = n \rho \gamma_U / 100.$$

¹⁷⁾ R. D. Nininger, Minerals for Atomic Energy, New York 1954, S. 46.

¹⁸⁾ D. J. Littler, Proc. phys. Soc. London A **65**, 203 (1952).

Hiermit erhält man für die oben gegebenen Werte von ϱ und γ_V :

$$\text{Probe I} \\ \alpha_{ss} = 5,1 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Probe II} \\ 1,8 \cdot 10^{-2}$$

b) Die durch (α, n) -Reaktionen erzeugten Neutronen

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Teil der im Erz erzeugten Neutronen stammt von (α, n) -Prozessen an leichten im Erz vorhandenen Elementen, deren Coulombschwelle die α -Teilchen des Urans und seiner mit ihm in Gleichgewicht befindlichen Tochterprodukte noch mit spürbarer Wahrscheinlichkeit durchdringen können. Leider sind in den Analysen, die den vorliegenden Rechnungen zugrunde liegen, einige Elemente mit besonders hohen Wirkungsquerschnitten für (α, n) -Prozesse (wie z. B. Be, B, F) nicht erfaßt worden. Die Neutronenausbeuten an dicken Targets leichter Elemente für Po- α -Teilchen sind in Tabelle 4 zusammengestellt¹⁹⁾.

Glücklicherweise fällt der Mittelwert der α -Teilchen-Energien²⁰⁾ von U²³⁵ und dessen Tochterprodukten

($\bar{E}_\alpha = 5,4$ MeV) fast mit der Energie der α -Teilchen des Poloniums ($E_\alpha = 5,3$ MeV) zusammen, so daß diese Werte für die Abschätzung verwendet werden können.

Der Mittelwert der α -Teilchen-Energien der Aktiniumreihe (U²³⁵ und Tochterprodukte) liegt etwas höher ($\bar{E}_\alpha = 6,0$ MeV), was hier aber in Anbetracht des um etwa eine Größenordnung geringeren Einflusses dieser Reihe nicht berücksichtigt werden soll.

Es wird daher angenommen, daß alle von dem im Erz vorhandenen Uran emittierten α -Teilchen eine einheitliche Energie besitzen, die gleich der für Po- α -Teilchen ist. Die in obiger Tabelle angegebenen Ausbeuten gelten für dickes Target, also muß noch auf die im Erz herrschenden Verhältnisse umgerechnet werden.

Da die α -Teilchen im Erz eine im Mittel einheitliche Reichweite R besitzen, können sie jeweils eine Kugel mit Radius R um den Ort eines Urankernes bestreichen. Die schweren Kerne, die sich außer den hier interessierenden Kernen noch in dieser Kugel befinden, bewirken bei den hier betrachteten Energien nur Richtungsänderungen ohne Energieverluste (elastische Streuungen) der α -Teilchen, die dabei das Innere dieser Kugel nicht verlassen. Wenn im Gramm Erz $\gamma_i/100$ g des Elementes X^i vorhanden sind, enthält die genannte Kugel $Z_i = (4/3) \pi R^3 \varrho (\gamma_i/100)$ g dieses Elementes, wobei ϱ die Erzdichte ist. In dieser Kugel könnten aber $Z'_i = (4/3) \pi R^3 \varrho_i$ g dieses Elementes unterge-

Tabelle 4
Neutronenausbeuten leichter Elemente in dicker Schicht für Po- α -Strahlen

	Y_i ($n/10^6 \alpha$)		Y_i ($n/10^6 \alpha$)
Li	2,6	Na	1,5
Be	80	Mg	1,4
B	24	Al	0,74
C	0,11	Si	0,16
N	0,01	Cl	0,11
O	0,07	A	0,38
F	12		

¹⁹⁾ E. Segrè Ed., Experimental Nuclear Physics, Vol. II, New York 1953, S. 366.

²⁰⁾ J. M. Hollander, I. Perlman u. G. T. Seaborg, Rev. mod. Physics **25**, 469 (1953).

bracht werden, wenn ρ_i die Dichte des Elementes X^i ist²¹⁾ (für gasförmige X^i wird dabei die Dichte im festen Zustand eingesetzt). Also ist Ausbeute Y_i für dickes Target mit Z_i/Z_i' zu multiplizieren, um den gesuchten Anteil Y_i' des Elementes X^i an der Neutronenproduktion im Erz zu erhalten. In die weitere Rechnung geht die Gesamtneutronenerzeugung Y'' , die Summe der einzelnen Y_i' , ein. In der folgenden

Tabelle 5
Neutronenausbeuten durch (α, n) -Reaktionen im Erz

	ρ_i (g/cm ³)	$Y_i' \cdot (n/10^6 \alpha)$	
		Probe I	Probe II
O	1,4*)	0,064	0,063
Na	0,97	0,084	0,000
Mg	1,7	0,008	0,015
Al	2,7	0,002	0,003
Si	2,3	0,029	0,052
		$Y'' = 0,187$	$Y'' = 0,133$

*) bei -252°C .

sind zwar in den hier verwendeten Analysen nicht erfaßt worden, wohl aber in der von Davis²²⁾ für Pechblende aus dem Kongogebiet. Für dieses Pechblendevorkommen wurde 0,076% N_2 und 0,024% CO_2 gefunden. Eine ähnliche Rechnung wie oben zeigt, daß auch der Einfluß dieser Elemente vernachlässigbar ist.

Man erhält also insgesamt als Ausbeuten

$$\begin{array}{ccc} & \text{Probe I} & \text{Probe II} \\ Y''' = 0,19 & & 0,13 \quad \frac{\text{Neutronen}}{10^6 \alpha \cdot \text{Teilchen}} \end{array}$$

Hieraus kann man die Anzahl $\alpha_{\alpha n}$ der durch (α, n) -Prozesse je cm³ Erz und sec im Erz erzeugten Neutronen mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnen:

$$\alpha_{\alpha n} = Y''' N_U \sum_{m=1,2} p_m \lambda_m l_m,$$

worin $m = 1$ die Uran-Radium-Reihe, $m = 2$ die Aktiniumreihe, λ_m die entsprechenden Zerfallskonstanten der Muttersubstanzen, N_U die oben berechnete Zahl der Urankerne je cm³ Erz, p_m die Anteile der Isotope U^{238} bzw. U^{235} am natürlich vorkommenden Uran, und l_m die Anzahl der α -Strahler je Zerfallsreihe bedeuten.

Mit den Werten

	U^{238}	U^{235}
$T_{1/2} \text{ (a)}$	$4,5 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^8$
λ_m	$4,9 \cdot 10^{-18}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$
p_m	0,993	0,007
l_m	8	7

²¹⁾ H. U. v. Vogel, Chemikerkalender, Berlin 1956.

²²⁾ C. W. Davis, Amer. J. Sci. 11, 201 (1928).

erhält man für

	Probe I	Probe II
$\alpha_{sn} =$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

also Werte von gleicher Größenordnung wie α_{ss} .

c) Die infolge der kosmischen Strahlung im Erz vorhandenen Neutronen

Nach neueren Messungen²³⁾ beträgt die Erzeugungsrate der durch die kosmische Strahlung erzeugten langsamen Neutronen in Wasser in einer Tiefe von 50 cm $2,9 \cdot 10^{-5}$ langsame Neutronen je Gramm und Sekunde, und nimmt von da ab exponentiell ab. Da im untersuchten Erz wesentlich weniger neutronenbremsende Kerne (Protonen und Sauerstoffkerne) vorhanden sind als im Wasser, muß dieser Wert für das hier untersuchte Problem als obere Grenze angesehen werden. Bei Vergleich mit den oben berechneten Werten von α_{ss} und α_{sn} erkennt man, daß dieser Erzeugungsmechanismus keinen nennenswerten Beitrag zur Neutronenproduktion im Erz liefert.

Ein weiterer Prozeß, der hier untersucht werden muß, ist die Neutronenerzeugung durch Uran bei Einfang von negativen μ -Mesonen. In der Literatur¹⁸⁾ findet man eine Abschätzung, daß der Beitrag dieses Prozesses weniger als 0,1% desjenigen der spontanen Spaltung beträgt. Nach der gleichen Quelle kann man auch die Neutronenerzeugungsrate beim Abstoppen von μ -Mesonen in leichten Elementen gegenüber α_{ss} und α_{sn} vernachlässigen.

d) Berechnung des Flusses Φ thermischer Neutronen im Erz

Im stationären Zustand herrscht in einem Volumenelement des hier untersuchten unendlich ausgedehnten Mediums Gleichgewicht zwischen der Zahl der absorbierten langsamen Neutronen $\Phi \Sigma_a$, der Neutronenvermehrung durch neutroneninduzierte Spaltungen $\Phi \Sigma_a k_{\infty}$ und der Anzahl αp der im Erz erzeugten Neutronen, die thermische Energien erreicht haben ohne resonanzabsorbiert zu werden:

$$\Phi \Sigma_a = \Phi \Sigma_a k_{\infty} + \alpha p.$$

Hieraus folgt der gesuchte Neutronenfluß als

$$\Phi = \alpha p / \Sigma_a (1 - k_{\infty}).$$

Die Größe Σ_a , der Gesamtabsorptionsquerschnitt je cm^3 des untersuchten Mediums, wird gegeben durch

$$\Sigma_a = N_U \sigma_a^{\text{th}}(U) + \sum_i N_i \sigma_a^{\text{th}}(i) = N_U \sigma_a^{\text{th}}(U) \cdot (1/f).$$

Mit den oben berechneten Werten von $\alpha = \alpha_{ss} + \alpha_{sn}$, p , f , N_U und k_{∞} erhält man:

	Probe I	Probe II
Φ (langsame Neutronen/ $\text{cm}^3 \text{ sec}$)	0,11	0,12.

Aus der Formel für Φ folgt, wie schon oben angemerkt, daß der Fluß thermischer Neutronen bei Berücksichtigung der Neutronenvermehrung durch neutroneninduzierte Spaltungen nur den Faktor $1/(1 - k_{\infty})$, also hier um etwa 10% höher ist als ohne Berücksichtigung dieses Effektes.

²³⁾ Vortrag von E. Bagge, Physikertagung 1956 in München.

V. Berechnung des Verhältnisses Z der Zahl der neutroneninduzierten Spaltungen zur Zahl der spontanen Spaltungen

Die Zahl der neutroneninduzierten Spaltungen beträgt je Volumeneinheit des Erzes $\Phi N_U \sigma_f^{\text{th}}(\text{U})$, wobei $\sigma_f^{\text{th}}(\text{U})$ der Spaltquerschnitt von Uran für thermische Neutronen ist. Der geringe Anteil (1–2%) der Spaltungen durch Neutronen höherer Energien kann hier vernachlässigt werden. Die Anzahl der spontanen Spaltungen je Volumeneinheit des Erzes beträgt α_{ss}/v_{ss} , wobei v_{ss} die Anzahl der je spontaner Spaltung emittierten Neutronen ist. v_{ss} wurde aus einer Messung²⁴⁾ der Zahl der spontanen Spaltungen je Gramm Uran und Sekunde und dem oben verwendeten Wert¹⁸⁾ der Zahl der spontan emittierten Neutronen je Gramm Uran und Sekunde als $v_{ss} = 2,5 \pm 0,2$ bestimmt.

Es sei noch angemerkt, daß die Anzahl der durch γ -Quanten induzierten Spaltungen vernachlässigbar klein ist, weil nur diejenigen γ -Quanten, die beim Einfang von Neutronen durch im Erz vorhandene Kerne emittiert werden, diesen Prozeß einleiten können. Deren Anzahl ist aber angenähert proportional dem Neutronenfluß. Der Querschnitt für diesen Prozeß ist noch kleiner als der für Spaltung durch schnelle Neutronen.

Für das gesuchte Verhältnis Z gilt also

$$Z = \Phi N_U \sigma_f^{\text{th}}(\text{U}) v_{ss} / \alpha_{ss}.$$

Mit den oben bestimmten Werten von Φ , N_U , α_{ss} und v_{ss} sowie dem Wert $\sigma_f^{\text{th}} = 4,18 \text{ b}^{12)}$ folgt

	Probe I	Probe II
$Z =$	18%	20%.

Der so bestimmte Wert von etwa 20% ist nun mit den Meßergebnissen zu vergleichen.

Experimentell wurde gefunden:

1. W. H. Fleming und H. G. Thode¹⁾ bestimmten massenspektrometrisch die Ausbeute des Spaltproduktes Xe^{132} , bei dem der größte Unterschied zwischen den Häufigkeitsverteilungskurven für spontane und neutroneninduzierte Spaltung auftritt. Den nicht durch Spaltung entstandenen, aber im Erz vorhandenen Anteil des auch im natürlichen Isotopengemisch auftretenden Isotopes Xe^{132} kann man wie folgt eliminieren. Der gleichzeitig im Erz bestimmte Anteil an Xe^{130} ist direkt proportional der anwesenden Menge der natürlichen Xenonisotope, weil Xe^{130} als Spaltprodukt praktisch nicht auftritt. Also kann man bei jedem Xe-Isotop den nicht durch Spaltung entstandenen Anteil abziehen. Für das Spaltprodukt Xe^{132} wurde nun gefunden:

Xe^{132} -Anteil
oberhalb der jeweiligen glatten
Verteilungskurve

neutroneninduzierte Spaltung von U^{235}	0%
Pechblende, Kongogebiet	40%
Pechblende, Großer Bärensee	72%
Uraninit, Cardiff Township	93%.

²⁴⁾ W. J. Whitehouse u. W. Galbreith, Philos. Mag. **61**, 429 (1950).

Da die Uraninit-Probe einige % Seltener Erden enthält, kann man annehmen, daß sie fast keine neutroneninduzierten Spaltungen zuläßt. Die Autoren geben an, daß dieser Anteil maximal 5% beträgt, was nach den obigen Rechnungen zu hoch liegen dürfte. Aus diesen Messungen folgt als experimenteller Wert Z etwa 25%. Das stimmt innerhalb der durch die Ausgangsdaten gegebenen Grenzen gut mit dem berechneten Wert von 20% überein.

Aus den Messungen folgt ferner, daß in Pechblende aus dem Kongorevier ein wesentlich höherer Anteil an neutroneninduzierten Spaltungen, nämlich etwa 50%, vorliegt, was sich leicht durch den geringeren Anteil an Seltenen Erden und dem höheren Urangehalt dieses Vorkommens erklären läßt.

2. G. W. Wetherill¹⁾ fand ebenfalls mit Hilfe von massenspektrometrischen Messungen der Spaltausbeuten von Xe- und Kr-Isotopen und einer ähnlichen Betrachtung, daß etwa 35% der in Pechblende aus dem Kongogebiet erfolgenden Spaltungen neutroneninduziert sind. Das ergibt $Z \approx 50\%$, was gut mit dem unter 1. mitgeteilten Wert übereinstimmt. Er verglich hierbei seine Pechblendeproben mit einer Probe Euxenit, die etwa 1% Gadolinium und 1% Dysprosium enthält, in der also der Fluß thermischer Neutronen vernachlässigbar klein ist.

3. P. K. Kuroda und R. R. Edwards²⁾ trennten aus Pechblende vom Großen Bärensee Sr^{89} und Sr^{90} ohne Zusatz von Trägern ab, bestimmten die mit Uran in säkularem Gleichgewicht befindlichen Mengen dieser Isotope und berechneten hieraus eine effektive Halbwertszeit für deren Entstehen. Sie fanden etwa $6 \cdot 10^{15} \text{ a}$, was mit dem Wert von $8 \cdot 10^{15} \text{ a}$ für die Halbwertszeit der spontanen Spaltung des Urans zu vergleichen ist. Daraus schließen die Autoren auf einen Anteil von 25% neutroneninduzierter Spaltungen an der Gesamtzahl der im Erz erfolgenden Spaltungen. Das ergibt für Z einen Wert von etwa 33%, was angesichts der sehr schwierigen radiochemischen Trenn- und Zähloperationen einerseits, der Unsicherheit der Analysendaten andererseits hinreichend gut mit dem oben berechneten Wert übereinstimmt.

4. B. C. Purkayastha und G. R. Martin⁴⁾ berichten, daß Xenon aus 2 Pechblendenproben, deren Ursprung sie nicht angeben, massenspektrometrisch untersucht worden ist. Als Ausbeute an Xe^{129} wurde 0,222% bzw. 0,301% bestimmt (die Spaltausbeute von Xe^{136} wurde dabei gleich 6,5% gesetzt). Nimmt man an, daß die Ausbeute für die Masse 129 bei neutroneninduzierter Spaltung 0,90%, bei spontaner Spaltung 0,01% beträgt, so erhält man $Z = 32\%$ bzw. 49%, was wieder von der oben berechneten Größenordnung ist.

VI. Berechnung des im Gleichgewicht mit dem Uran vorhandenen Plutoniums

Die Halbwertszeit von Pu^{239} ist klein gegenüber den Halbwertszeiten, mit denen die zu seiner Bildung notwendigen Neutronen erzeugt werden. Also herrscht im untersuchten Erz säkulares Gleichgewicht zwischen der Erzeugung von Pu^{239} durch Neutroneneinfang im U^{238} mit anschließendem zweimaligen β -Zerfall und dem α -Zerfall des Pu^{239} . Das im Erz erzeugte Pu^{239} kann auf 3 Arten entstehen:

1. Die im Erz durch spontane Spaltung und (α, n) -Prozesse erzeugten schnellen Neutronen werden während ihrer Bremsung resonanzabsorbiert.

Je Volumen- und Zeiteinheit ergibt das

$$P_1 = \alpha (1 - p)$$

Plutoniumkerne.

2. Durch den vorhandenen Fluß thermischer Neutronen werden im U^{238} (n, γ)-Prozesse hervorgerufen. Je Volumen- und Zeiteinheit beträgt die Anzahl der erzeugten Pu^{239} -Kerne:

$$P_2 = \Phi N_U p_1 \sigma_a^{th}(U^{238}).$$

3. Infolge des Flusses thermischer Neutronen erfolgen im Uran neutronen-induzierte Spaltungen, dabei entstehen schnelle Neutronen, von denen ein Teil während der Bremsung im Uran resonanzabsorbiert wird. Je Volumen- und Zeiteinheit ergibt das

$$P_3 = \Phi N_U \sigma_a^{th}(U) \eta \varepsilon (1 - p)$$

Pu^{239} -Kerne.

Im säkularen Gleichgewicht gilt dann

$$dN_{Pu}/dt = -N_{Pu} \cdot \lambda_{Pu} + P_1 + P_2 + P_3 = 0$$

$$N_{Pu}/N_U = (1/\lambda_{Pu}) \{ \alpha (1 - p)/N_U + \Phi p_1 \sigma_a^{th}(U^{238}) + \Phi \sigma_a^{th}(U) \eta \varepsilon (1 - p) \}.$$

Außer den bereits oben verwendeten oder berechneten Größen werden in diese Formel eingesetzt:

$$\sigma_a^{th}(U^{238}) \ 2,75 \text{ b}, \ 1/\lambda_{Pu} = T_{1/2}(Pu)/\ln 2 = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ } ^{12}.$$

Damit erhält man folgende Ergebnisse:

	Probe I	Probe II
1. Summand	$8,2 \cdot 10^{-24}$	$4,5 \cdot 10^{-24}$
2. Summand	$0,3 \cdot 10^{-24}$	$0,3 \cdot 10^{-24}$
3. Summand	$0,7 \cdot 10^{-24}$	$0,5 \cdot 10^{-24}$
N_{Pu}/N_U	$10,1 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$

Diese Rechenergebnisse sind mit dem Meßergebnis von Levine und Seaborg³⁾ zu vergleichen, die in kanadischer Pechblende $N_{Pu}/N_U = 7,1 \cdot 10^{-12}$ bestimmten. Die Übereinstimmung ist recht gut. Unter der Annahme, daß alle im Erz erzeugten Neutronen zur Bildung von Pu^{239} verbraucht werden, erhält man einen wesentlich höheren Wert von N_{Pu}/N_U als oben, nämlich

$$N_{Pu}/N_U = \alpha/N_U \lambda_{Pu} = 16 \cdot 10^{-12} \text{ bzw. } 13 \cdot 10^{-12}.$$

Es sei noch angemerkt, daß die Autoren für Pechblende aus dem Katanga-Revier einen etwas höheren Pu^{239} -Anteil, nämlich $12 \cdot 10^{-12}$ bestimmten, was wieder durch den höheren Urangehalt und den niedrigeren Gehalt an Seltenen Erden in diesem Vorkommen erklärt werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich in der guten Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den Meßergebnissen die Berechtigung der oben getroffenen Annahmen und des Rechenverfahrens erweist, denn die Verteilung der Neutronen auf die beiden konkurrierenden Prozesse, Einfang und Spaltung, ist sehr empfindlich gegen geringe Änderungen der Ausgangsdaten.

VII. Berechnung der Verschiebungen der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse leichter Elemente

a) Verschiebungen durch neutroneninduzierte Kernreaktionen

Wenn in einem Medium ein Fluß thermischer Neutronen existiert, so trägt die Zahl der in der Zeit t je Volumenelement durch thermische Neutronen verursachten Kernreaktionen $N_i \sigma_a^{\text{th}}(i) \Phi t$, wenn N_i die Anzahl der betrachteten Kerne je Volumeneinheit und $\sigma_a^{\text{th}}(i)$ ihr Absorptionsquerschnitt bedeuten. Für die Zeit t muß hier das Alter des untersuchten Minerals eingesetzt werden, das man z. B. aus dem massenspektrometrisch bestimmten Isotopenhäufigkeitsverhältnis von radiogenen Pb^{207} und Pb^{206} berechnen kann. Für Pechblende vom Großen Bärensee erhält man als Alter $t = 1,4 \cdot 10^9 \text{ a}^{25}$, für Pechblende aus dem Kongogebiet etwa die Hälfte dieses Wertes. Mit dem Umrechnungsfaktor $1 \text{ a} = 3,2 \cdot 10^7 \text{ sec}$ folgt $t = 4,4 \cdot 10^{16} \text{ sec}$ und

	Probe I	Probe II
Φt (Neutronen/cm ²) =	$4,8 \cdot 10^{15}$	$5,3 \cdot 10^{15}$

Es ist zu beachten, daß dieses Alter t etwa 2 Halbwertszeiten des Uranisotopes U^{235} entspricht. Der U^{235} -Gehalt des Erzes zur Zeit seiner Entstehung war also etwa der 4fache des jetzigen, was einen größeren Anteil der neutroneninduzierten Spaltungen bedingt. Da aber, wie oben gezeigt, der Einfluß dieser neutroneninduzierten Spaltungen auf die Höhe des Flusses thermischer Neutronen gering ist, soll dieser Effekt in den folgenden Untersuchungen vernachlässigt werden. Auch in α_{Xn} ist der Einfluß der Aktinierreihe hinreichend klein (2,5%), so daß seine Änderung nicht berücksichtigt zu werden braucht.

1. Lithium

K. Ordshonikidse und W. Schütze⁴⁾ haben für Pechblende aus dem Erzgebirge ein Isotopenverhältnis $\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 12,83$ bestimmt, während sie für normales Lithium den Wert $\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 12,48$ gemessen haben. Es hat sich also entweder der Gehalt an Li^7 erhöht oder der von Li^6 verringert. An Kernreaktionen, die durch Neutronen eingeleitet werden, stehen hierzu zur Verfügung:

$$\text{Li}^6 (n, \alpha) \text{H}^3: \sigma_a^{\text{th}} = 945 \text{ b};$$

$$\text{B}^{10} (n, \alpha) \text{Li}^7: \sigma_a^{\text{th}} = 4010 \text{ b};$$

$$\text{Li}^6 (n, \gamma) \text{Li}^7: \text{nicht beobachtet.}$$

Zunächst wird nun der Einfluß der ersten Reaktion untersucht. Für den Gehalt der Pechblende an Lithium geben die Autoren $\gamma_{\text{Li}}/100 = 1,7 \cdot 10^{-8}$ an. Die Anzahl N_6 der Li^6 -Kerne je Volumeneinheit des Erzes erhält man mit Hilfe der Beziehung $N_6 = L_0 \varrho (\gamma_{\text{Li}}/100) p_6/A_{\text{Li}}$, worin L_0 die Loschmidtsche Zahl bedeutet, ϱ die Erzdichte und $p_6 = N_6/(N_6 + N_7)$ den Anteil des Li^6 am Isotopengemisch des Elementes. Nimmt man nun an, daß sich das normale Isotopenverhältnis Li^7/Li^6 während der letzten 10^9 a nicht geändert hat, so

²⁵⁾ C. B. Collins, R. D. Russell u. R. M. Farquhar, Can. J. Phys. **31**, 402 (1953).

erhält man als ursprünglichen Li^6 -Gehalt der Pechblende mit Hilfe von $\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 12,48$:

	Probe I	Probe II
N_6 ($1/\text{cm}^3$)	$6,5 \cdot 10^{14}$	$4,0 \cdot 10^{14}$
und weiter		
$N_6 \sigma_a^{\text{th}} (\text{Li}^6)$ ($1/\text{cm}$)	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
$N_6 \sigma_a^{\text{th}} (\text{Li}^6) \Phi t$	$2,9 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$

Es sind also rund 10^9 Li^6 -Kerne seit der Entstehung der Pechblende je Volumeneinheit verschwunden. Dieser Wert ist nun zu vergleichen mit der Differenz zwischen dem ursprünglichen Li^6 -Gehalt des Erzes ($\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 12,48$) und dem jetzigen ($\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 12,63$). Diese Differenz $\Delta (\text{Li}^6)$ beträgt

	Probe I	Probe II
$\Delta (\text{Li}^6)$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{13}$

Der Unterschied ist also um den Faktor 10^4 größer als oben berechnet.

Dieser fehlende Faktor 10^4 kann nicht durch die Vernachlässigung der Änderung des U^{235} -Gehaltes des Erzes verursacht sein. Eine Kontrollrechnung zeigt nämlich, daß eine Veränderung dieses Gehaltes von 0,7% auf 2,8% den Neutronenfluß nur um eine halbe Größenordnung erhöht. Die Absorption der Neutronen durch Li^6 bei höheren Energien trägt auch nur wenig zur untersuchten Häufigkeitsveränderung bei, weil in einem multiplizierenden System der Neutronenfluß eine $1/v^2$ -Abhängigkeit (v = Neutronengeschwindigkeit) zeigt, der Absorptionsquerschnitt von Li^6 eine $1/v$ -Abhängigkeit. Auch eine Veränderung des Wassergehaltes der Pechblende während der letzten 10^9 Jahre vermag nicht den fehlenden Faktor zu liefern. Nimmt man an, daß vor 10^9 Jahren die Pechblende aus einer wäßrigen Lösung mit optimaler ($p \approx 1$) Konzentration abgeschieden worden ist, so ergibt eine Kontrollrechnung, daß der Neutronenfluß in dieser Lösung nur die 3fache Höhe des jetzigen hätte.

Auch die zweite oben angegebene Kernreaktion vermag nicht die beobachtete Häufigkeitsverschiebung zu erklären. Obwohl nämlich B^{10} etwa den 4fachen Absorptionsquerschnitt von Li^6 besitzt, so ist doch B laut den in Tabelle 2 angeführten kosmischen Häufigkeiten der Elemente nur mit etwa $1/4$ des Betrages von Li im Erz zu erwarten. Das bedeutet, daß etwa die gleiche Anzahl von Li^7 -Kernen gebildet wird, wie oben als Li^6 -Verluste berechnet worden sind, was wiederum nicht hinreicht.

Zusammengefaßt muß also festgestellt werden, daß neutroneninduzierte Kernreaktionen bei der Erklärung der beobachteten Lithium-Isotopenverschiebung ausscheiden.

2. Stickstoff

W. C. White und H. Yagoda⁵⁾ stellten fest, daß 0,586% der in Pechblende vom Großen Bärensee enthaltenen Stickstoffkerne N^{15} -Kerne sind, während in normalem Stickstoff nur 0,373% N^{15} -Kerne enthalten sind. Entweder ist also N^{15} gebildet oder N^{14} zerstört worden. Als einzige Kernreaktion, die durch Neutronen eingeleitet wird, steht zur Verfügung:

$$\text{N}^{14} (n, \gamma) \text{N}^{15}: \sigma_a^{\text{th}} = 0,1 \text{ b.}$$

Leider geben die Autoren den Gehalt des Erzes an Stickstoff nicht an, sondern verweisen auf eine ältere Analyse von C. W. Davis²²⁾, der für Pechblende

aus dem Kongorevier einen Stickstoffanteil von $\gamma_N/100 = 7,6 \cdot 10^{-4}$ bestimmt hat. Einen Vergleich mit der im Falle des Lithiums durchgeführten Rechnung zeigt, daß auch hier neutroneninduzierte Kernreaktionen nicht zur Erklärung der beobachteten Isotopenverschiebung herangezogen werden können. Die Rechnung zeigt, daß ein Faktor der Größenordnung 10^6 fehlt.

3. Neon

G. W. Wetherill⁶⁾ hat in Pechblende aus dem Kongorevier eine Verschiebung des $\text{Ne}^{21}/\text{Ne}^{20}$ -Verhältnisses vom Normalwert 0,00283 auf 0,00519 gefunden. Er stellte einen Überschuß von $1,36 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$ (NTP) Ne^{21} je g Erz fest. An Kernreaktionen, die durch Neutronen eingeleitet werden und zur Bildung von Ne^{21} führen können, stehen zur Verfügung:

$$\text{Ne}^{20} (n, \gamma) \text{Ne}^{21}: \sigma_a^{\text{th}} = 0,4 \text{ b};$$

$$\text{Mg}^{24} (n, \alpha) \text{Ne}^{21}: \text{Schwellenenergie } E_n = 2 \text{ MeV, für Spaltneutronenspektrum } \sigma_a \approx 1 \text{ mb}^{26)}.$$

Der Autor gibt leider den Gehalt des Erzes an Neon nicht an. Da auch in der Analyse von Davis²³⁾ eine derartige Aufgabe fehlt, kann man nur schließen, daß der Gehalt $\gamma_{\text{Ne}}/100 < 10^{-5}$ ist, weil der Autor seine Analysendaten auf $10^{-30}\%$ genau angibt. Wiederum durch Vergleich mit der Rechnung bei Lithium ist zu ersehen, daß diese Reaktion eine zu geringe Ausbeute besitzt.

Magnesium ist im Erz mit 0,16% (Probe I) vertreten. Von den $\alpha = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ je cm}^3$ emittierten schnellen Neutronen wird der größte Teil durch die vorhandenen Wasserstoff- und Sauerstoffkerne in einem Stoß unterhalb die Schwellenenergie für die (n, α) -Reaktion abgebremst. Die Wahrscheinlichkeit für diese Reaktion ist also kleiner (weil die unelastischen Zusammenstöße mit Urankernen auch noch berücksichtigt werden müßten) als $N_{\text{Mg}} p (\text{Mg}^{24}) \sigma_a (\text{Mg}^{24}) / (N_{\text{H}} \sigma_s (\text{H}) + N_{\text{O}} \sigma_s (\text{O}))$. Für diese Wahrscheinlichkeit erhält man mit Hilfe der schon oben verwendeten Daten und der Isotopenhäufigkeit $p (\text{Mg}^{24}) = 0,786$ den Wert $5,9 \cdot 10^{-7}$. Also werden je Zeit- und Volumeneinheit $7,1 \cdot 10^{-8} \text{ Ne}^{21}$ -Kerne erzeugt, in $t = 4,4 \cdot 10^{16} \text{ sec}$ entsprechend $3,1 \cdot 10^9$ Kerne.

Der von Wetherill bestimmte Wert von $1,36 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ Ne}^{21}$ je g Erz, d. h. von $8,1 \cdot 10^{-7} \text{ je cm}^3$ Erz entspricht aber, da 1 m^3 Neon (NTP) 0,9 kg wiegt, $7,3 \cdot 10^{-10} \text{ g Ne}^{21}$ oder $2,1 \cdot 10^{13} \text{ Ne}^{21}$ -Kernen. Also fehlt bei Annahme des (n, α) -Prozesses an Mg^{24} ein Faktor 10^4 zur Deutung der gefundenen Menge Ne^{21} .

4. Argon

Von W. H. Fleming und H. G. Thode⁷⁾ sowie von G. W. Wetherill⁶⁾ ist in Pechblenden ein Überschuß an A^{38} festgestellt worden. Wetherill bestimmte diesen Überschuß zu $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ (NTP) A^{38} je g Erz (Pechblende aus dem Kongorevier). An neutroneninduzierten Kernreaktionen stehen zur Verfügung:

$$\text{Cl}^{37} (n, \gamma) \text{Cl}^{38} \xrightarrow{\beta^-} \text{A}^{38}: \sigma_a^{\text{th}} = 0,56 \text{ b};$$

$$\text{K}^{41} (n, \alpha) \text{Cl}^{38} \xrightarrow{\beta^-} \text{A}^{38}: \text{Schwellenenergie } 1 \text{ MeV, für Spaltneutronenspektrum } \sigma_a \approx 1 \text{ mb}^{28)}.$$

²⁶⁾ D. J. Hughes, Pile Neutron Research. Cambridge, Mass., USA, 1953, S. 96ff.

Der erste Prozeß kann wieder infolge des kleinen Querschnittes und der geringen Menge vorhandenen Chlors ($\gamma_{\text{Cl}}/100 < 10^{-4}$) ausgeschieden werden.

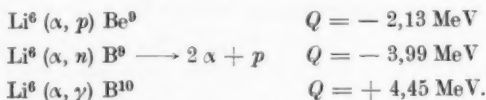
Die Verhältnisse für den (n, α) -Prozeß liegen ähnlich wie oben bei dem Prozeß $\text{Mg}^{24}(n, \alpha)\text{Ne}^{21}$. Daher soll hier die Rechnung nicht im einzelnen durchgeführt werden.

Wieder ergibt sich ein Unterschied der Größenordnung 10^4 zwischen der berechneten und der gemessenen Menge, so daß auch hier die neutroneninduzierten Kernreaktionen zur Erklärung der gemessenen Isotopenverschiebungen nicht hinreichen.

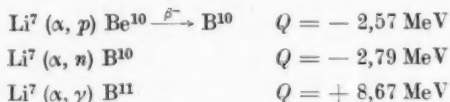
b) Verschiebungen durch andere Kernreaktionen

1. Lithium

Kernreaktionen und dadurch Änderungen der Isotopenverhältnisse können ebenfalls durch die zahlreichen im Erz vorhandenen α -Teilchen verursacht werden. Durch α -Teilchen sind folgende Reaktionen an Li^6 -Kernen möglich:



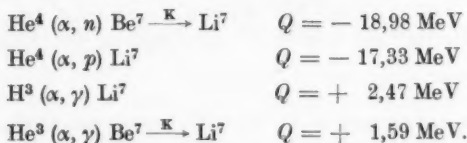
Es ist aber zu beachten, daß die gleichen Reaktionstypen



bei Li^7 -Kernen erfolgen können.

Bei $\bar{E}_\alpha = 5,3 \text{ MeV}$ wird keine nennenswerte Verschiebung des Isotopenverhältnisses eintreten können, weil kein Isotop wesentlich bevorzugt wird.

Es besteht ferner die Möglichkeit der Erzeugung von Li^7 oder von Be^7 , das durch K-Einfang in Li^7 übergeht, durch α -Teilchen-Reaktionen an Kernen anderer Elemente. Mögliche Reaktionen sind:

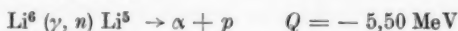


Die ersten beiden Reaktionen scheiden aus, weil die Energie der α -Teilchen hierzu nicht hinreicht. Die dritte Reaktion scheidet aus, weil die Lebensdauer von H^3 und die Nachbildungsraten durch $\text{H}^2(n, \gamma)\text{H}^3$ sowie $\text{Li}^6(n, \gamma)\text{H}^3$ zu gering sind. Die vierte Reaktion kann infolge der Konkurrenzreaktion

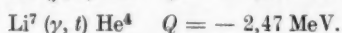


nicht zur Deutung herangezogen werden, weil H^2 in wesentlich größerer Menge im Erz vorhanden ist als He^3 .

Kernreaktionen an Li-Isotopen können ferner durch γ -Quanten verursacht werden. Für die Reaktionen



besitzt nur ein kleiner Teil der bei (n, γ) -Prozessen und bei der Spaltung entstehenden Quanten genügende Energie. Angesichts der geringen Häufigkeit des Li im Erz und der geringen Absorptionsquerschnitte der Kerne für γ -Quanten scheidet aber auch diese Möglichkeit aus. Folgende Reaktionen sind außerdem möglich:

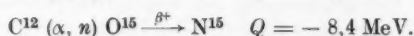
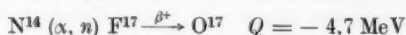


Obwohl entsprechend den angegebenen Q -Werten hier die Umwandlung von Li^6 -Kernen durch Einwirkung sogar derjenigen γ -Quanten möglich sein sollte, die beim Zerfall von Ra und seiner Tochterprodukte entstehen, wird doch keines der Isotope soweit bevorzugt, daß es zur Erklärung des gemessenen Effektes hinreicht.

Somit scheint die Deutung der gemessenen Anreicherung von Li^7 in der Pechblende mit Hilfe von Kernreaktionen unmöglich zu sein. Es verbleibt die Möglichkeit einer chemischen Ursache der Änderung der Isotopenzusammensetzung, z. B. infolge verschiedener Gleichgewichtskonstanten, die bei der hydrothermalen Entstehung der Pechblenden von Einfluß sein können. Variationen der Isotopenzusammensetzung verschiedener leichter Elemente in der Natur sind in der letzten Zeit gefunden worden (z. B. für S ²⁷) und O ²⁸).

2. Stickstoff

Eine Deutung des gemessenen Effektes, Anreicherung von N^{15} oder Abreicherung von N^{14} , kann mit Hilfe folgender durch α -Teilchen eingeleiteter Kernreaktionen versucht werden:



Davis ²²) bestimmte für Pechblende aus dem Kongorevier einen Anteil von 0,076% N_2 . Damit erhält man $1,9 \cdot 10^{20}$ Stickstoffkerne je cm^3 Erz. Unter den Annahmen, daß sich die normale Isotopenzusammensetzung des Stickstoffes während der letzten 10^9 a nicht geändert hat, und daß für den gemessenen Effekt Umwandlungen von N^{14} -Kernen verantwortlich zu machen sind, sind also entsprechend den oben angegebenen Meßergebnissen $3,9 \cdot 10^{17}$ N^{14} -Kerne verschwunden. Die Zahl der während $t = 1,4 \cdot 10^9$ a je cm^3 Erz emittierten α -Teilchen beträgt nach den obigen Rechnungen $Z_\alpha = 1,4 \cdot 10^{22}$.

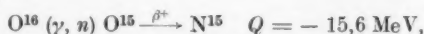
²⁷) H. G. Thode, J. Macnamara u. C. B. Collins, Can. J. Res. B **27**, 361 (1949).

²⁸) H. R. Hoekstra u. J. J. Katz, Bericht P/299, Proc. Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva Aug. 1955, Vol. 6, New York 1955.

Die Ausbeute der ersten Reaktion beträgt für dickes Target 1 p je $2 \cdot 10^6 \alpha$ bei $E_\alpha = 3,5 \text{ MeV}^{23)}$, also bei $\bar{E}_\alpha = 5,3 \text{ MeV}$ rund $10^{-6} p/\alpha$. Die Ausbeute der Reaktion im vorliegenden verdünnten System wird wie oben abgeschätzt, es ergibt sich $Y = 4,4 \cdot 10^{-9}$. Also sind $Z_\alpha \cdot Y = 6,1 \cdot 10^{13} \text{ N}^{14}$ -Kerne umgewandelt worden. Die Messung ergab aber $3,9 \cdot 10^{17}$ Kerne. Es fehlt ein Faktor 10^4 . Da die Ausbeute der zweiten Reaktion wesentlich geringer ist ($0,01 \text{ n je } 10^6 \alpha$ für $\text{Po} - \alpha^{19}$), kann diese noch weniger zur Deutung beitragen.

Die Ausbeute der dritten Reaktion ($0,11 \text{ n}/10^6 \alpha$ für $\text{Po} - \alpha^{19}$) ist ebenfalls geringer als die der ersten, die im Erz enthaltene Menge Kohlenstoff ist um rund 1 Größenordnung geringer²²⁾ als die von Stickstoff, so daß auch diese Reaktion hier nicht diskutiert zu werden braucht.

Die Reaktion



die ebenfalls zur Anreicherung von N^{15} beitragen könnte, ist aus energetischen Gründen unmöglich. Die übrigen durch γ -Quanten eingeleiteten Reaktionen, die noch diskutiert werden müßten, liegen noch ungünstiger.

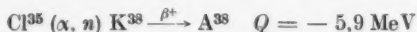
Auch im Falle des Stickstoffs versagt die kernphysikalische Deutung der gemessenen Isotopenverschiebungen. Es liegt nahe, in diesem Falle als Grund verschieden schnelle Ausdiffusion der beiden Isotope aus dem Erz anzunehmen.

3. Neon

Die einzige Kernreaktion, die bei den hier zur Verfügung stehenden α - und γ -Energien zur Deutung des gemessenen Effektes, der Erzeugung von $8,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ Ne}^{21}$ (NTP) je cm^3 Erz (Probe I), herangezogen werden kann, ist $\text{O}^{18} (\alpha, n) \text{Ne}^{21}$ mit $Q = +0,7 \text{ MeV}$. Die bei dicken Sauerstofftarget gemessene Neutronenausbeute von $0,07 \text{ n}/10^6 \alpha$ ($\text{Po} - \alpha$) wird²⁹⁾ diesem Prozeß zugeschrieben, obwohl ein Beitrag durch den Prozeß $\text{O}^{17} (\alpha, n) \text{Ne}^{20}$ ($Q = +0,6 \text{ MeV}$) nicht ausgeschlossen ist. Oben wurde für das verdünnte Target als Ausbeute für diesen Prozeß $Y = 6,4 \cdot 10^{-8}$ abgeschätzt. Da die Zahl der insgesamt je cm^3 des Erzes emittierten α -Teilchen $Z_\alpha = 1,4 \cdot 10^{22}$ beträgt, sind $Z_\alpha \cdot Y = 8,9 \cdot 10^{14} \text{ O}^{18}$ -Kerne zu Ne^{21} -Kernen umgewandelt worden. Das entspricht $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ g Ne}^{21}$. Da 1 m^3 (NTP) Ne etwa $0,90 \text{ kg}$ wiegt, sind $3,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3$ (NTP) Ne^{21} erzeugt worden. Die Rechnung ergibt also reichlich 1 Größenordnung mehr, als gemessen worden ist. Dieser Unterschied ist auf die oben schon angemerkte Vernachlässigung des Konkurrenzprozesses $\text{O}^{17} (\alpha, n) \text{Ne}^{20}$ und die nicht unbeträchtlichen Fehlerquellen bei der massenspektrometrischen Messung derartig geringer Gasmengen zurückzuführen, so daß die Übereinstimmung von Messung und Rechnung als befriedigend zu betrachten ist.

4. Argon

Zur Deutung der Erzeugung von $2 \cdot 10^{-8}$ (NTP) A^{33} je g Pechblende, also $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^3 \text{ A}^{33}$ je cm^3 Erz (Probe I) können folgende Kernprozesse herangezogen werden:



²⁹⁾ W. F. Hornyak, T. Lauritsen, P. Morrison u. W. A. Fowler, Rev. mod. Physics **22**, 291 (1950).

Der (α, p) -Prozeß wird infolge seines positiven Q -Wertes wesentlich mehr zum Meßeffect beitragen als der (α, n) -Prozeß. Leider waren für den (α, p) -Prozeß keine Ausbeutemessungen zugänglich. Zur Neutronenerzeugung durch α -Teilchen auf dickes Chlor-Target, wofür $0,11 \text{ n}/10^6 \alpha$ ($\text{Po} - \alpha$)¹⁹) gemessen worden ist, trägt auch der Prozeß $\text{Cl}^{37}(\alpha, n)\text{K}^{40}$ ($Q = -3,8 \text{ MeV}$) wesentlich bei. Trotzdem soll der folgenden Abschätzung der obengenannte (α, n) -Prozeß und die Ausbeute an dicken Chlor-Target zugrunde gelegt werden. Da Cl in der verwendeten Analyse nicht erfaßt worden ist, wird als Chloranteil $\gamma_{\text{Cl}} = 0,005\%$ angesetzt (die Analyse gibt Erzbeimengungen $\geq 0,01\%$ an). Damit erhält man als Ausbeute nach der oben verwendeten Abschätzungsmethode $Y = 2,1 \cdot 10^{-11}$. Die Zahl der zu K^{38} und damit zu A^{38} umgewandelten Cl^{35} -Kerne wird damit $Z_{\alpha} Y = 2,9 \cdot 10^{11}$, was $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ g A}^{38}$ entspricht. Da 1 m^3 (NTP) $\text{A}^{18} \text{ kg}$ wiegt, sind das $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ A}^{38}$ je cm^3 Pechblende. Dieser Wert ist nur um den Faktor 10 kleiner als der gemessene, was angesichts der erwähnten Unsicherheitsfaktoren nicht verwunderlich ist. Die Abschätzung zeigt aber, daß auch diese Verschiebung des Anreicherungsgrades unter Zuhilfenahme der angegebenen Kernreaktionen quantitativ deutbar ist.

Herrn Prof. Dr. J. Schintlmeister, Kerntechnische Fakultät der Technischen Hochschule Dresden, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Untersuchung, Herrn Prof. Dr. C. F. Weiß und Herrn Dr. W. Herrmann, Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, für stets förderndes Interesse und zahlreiche Diskussionen.

Leipzig, Institut für angewandte Radioaktivität im Ministerium für Chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1957.

Zur Diffusion der Ladungsträger in Photoleitern unter Berücksichtigung von Lokalniveaus

Von J. Auth

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Diffusionsgleichungen werden unter Berücksichtigung von Lokalniveaus (Haftstellen und dgl.) für den stationären Fall unter Voraussetzung von Quasineutralität auf eine einzige Differentialgleichung zurückgeführt, die in einem Spezialfall mit der von van Roosbroeck abgeleiteten Kontinuitätsgleichung für injizierte Träger übereinstimmt. Es wird ein Modell für einen n -Photoleiter angegeben, und für dieses Modell werden die Diffusionsgleichungen gelöst. Die Lösung ergibt für die Elektronen einen exponentiellen Konzentrationsabfall e^{-x/L_n} mit $L_n = 1,4 \dots 2,4 \sqrt{D_p \tau_p}$. Aus experimentellen Werten für L_n beim CdS läßt sich unter der Annahme $D_p \approx 5 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ die Lebensdauer der Löcher zu 10^{-6} bis 10^{-7} sec abschätzen.

1. Einleitung

Beleuchtet man einen photoleitenden Kristall nur zum Teil, so diffundieren die im beleuchteten Teil entstehenden Photoelektronen und -löcher in den unbeleuchteten Teil. Dieser Diffusionsvorgang läßt sich mit Hilfe des Differentialgleichungssystems

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= -R_n(n, n_i, p) + \text{div } D_n \text{ grad } n + \text{div } (\mu_n \mathfrak{E} n) \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= -R_p(n, n_i, p) + \text{div } D_p \text{ grad } p - \text{div } (\mu_p \mathfrak{E} p) \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\text{div } \mathfrak{E} = \varrho / \epsilon \epsilon_0$$

behandeln. Hierin sind n und p die Löcher- bzw. Elektronenkonzentrationen, μ_n und μ_p die entsprechenden Beweglichkeiten, D_n und D_p die entsprechenden Diffusionskonstanten. R_n und R_p sind die Rekombinationsfunktionen, die auch noch von den Elektronenkonzentrationen n_i in diskreten Termen (Haftstellen und dgl.) in der verbotenen Zone abhängen können.

Im einfachsten Fall, wenn solche diskreten Terme nicht berücksichtigt zu werden brauchen, ist $\varrho = e(p - n + \text{const.})$. Für diesen Fall hat van Roosbroeck¹⁾ eine Lösungsmethode angegeben, die auf der in vielen Fällen näherungsweise erfüllten Annahme $\varrho = 0$ beruht. Für diesen Fall gilt not-

¹⁾ W. van Roosbroeck, Physic. Rev. **91**, 282 (1953).

wendig $\Delta p = \Delta n$ (Δp , Δn injizierte Träger oder Photoelektronen bzw. -löcher). Das Roosbroecksche Lösungsverfahren führt das Gleichungssystem (1a) auf eine einzige Differentialgleichung zurück und ist besonders gut auf Halbleiter vom Ge-Typ anwendbar. Weniger dagegen auf Photoleiter wie CdS, da hier für die vom Licht erzeugten Trägerkonzentrationen

$$\Delta n \gg \Delta p$$

gilt, denn belichtetes CdS ist ein ausgesprochener n -Leiter²⁾. Die restlichen Löcher $\Delta n - \Delta p$ werden lange vor der Rekombination in Lokaltermen eingefangen, verlassen also das Valenzband.

Will man die Existenz von κ verschiedenen Lokaltermgruppen berücksichtigen, so treten zu den Gln. (1a) noch weitere Gleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \alpha_i n (N_i - n_i) - \beta_i p n_i - \gamma_i n_i + \delta_i (N_i - n_i), \quad i = 1, 2, \dots, \kappa \quad (1b)$$

hinzu, hierin ist N_i die Anzahl der Terme von der i -ten Sorte pro cm^3 , n_i die Elektronenkonzentration in diesen Termen, α_i , β_i , γ_i und δ_i sind die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten für die Übergänge von und nach den Bändern. Für q gilt dann $q = e \left(p - n - \sum_{i=1}^{\kappa} n_i + \text{const.} \right)$, die Konstante hängt von dem Umladungscharakter der verschiedenen Lokaltermen ab. Eine strenge Lösung des Gleichungssystems (1a) + (1b) zu versuchen, erscheint aussichtslos. Im folgenden soll ein Näherungslösungsverfahren für den stationären Fall angegeben werden, das wie das Roosbroecksche auf der Annahme $|q/e| \ll n$ beruht und das System (1a) + (1b) auf eine einzige Differentialgleichung zurückführt.

2. Lösung für den stationären Fall

Im stationären Fall erhalten wir für die $\kappa + 2$ Unbekannten p, n, \dots, n_i, \dots die folgenden $\kappa + 1$ Gleichungen

$$n + \frac{q}{e} = p - \sum_{i=1}^{\kappa} n_i + \text{const.}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (3)$$

Ist $|q/e|$ hinreichend klein gegen n , so kann man diesen Term in (2) vernachlässigen und das Gleichungssystem nach n, n_i auflösen. Man erhält $\kappa + 1$ Funktionen $n(p), n_i(p)$.

Weiter kennt man im stationären Fall ein erstes Integral der Gln. (1a), nämlich die Stromdichte

$$j = e(\mu_n n + \mu_p p) \mathfrak{E} + e D_n \text{grad } n - e D_p \text{grad } p.$$

Hierin kann man $n(p)$ einsetzen und nach \mathfrak{E} auflösen

$$\mathfrak{E} = \frac{j}{e} \frac{1}{p(g(p) \mu_n + \mu_p)} + \frac{D_p - f(p) D_n}{p(g(p) \mu_n + \mu_p)} \text{grad } p, \quad (4)$$

$$g(p) = \frac{n(p)}{p}, \quad f(p) = \frac{dn(p)}{dp}.$$

²⁾ H. Diedrich, Ann. Physik (6) **13**, 349 (1953)

Setzt man diesen Ausdruck für \mathcal{E} in die zweite Gleichung von (1a) ein und $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, so erhält man:

$$-\bar{R}_p(p) + \operatorname{div} \left\{ \frac{g(p) \mu_n D_p + f(p) \mu_p D_n}{g(p) \mu_n + \mu_p} \cdot \operatorname{grad} p \right\} + \frac{j}{e} \frac{\mu_p \mu_n}{(g(p) \mu_n + \mu_p)^2} \frac{dg}{dp} \operatorname{grad} p = 0. \quad (5)$$

$\bar{R}_p(p)$ bedeutet $R_p(n(p), n_i(p), p)$.

Wir haben damit die Lösung des Gleichungssystems (1a) + (1b) im stationären Fall und unter der Voraussetzung $|e| \ll n$ auf die Lösung einer einzigen Differentialgleichung zurückgeführt. In dem von van Roosbroeck behandelten Spezialfall ist $n = n_0 + p - p_0$, also $f(p) = 1$, $g(p) = (n_0 + p - p_0)/p$ und $dg(p)/dp = (p_0 - n_0)/p^2$. Setzen wir dies in (5) ein, so erhalten wir ebenso wie in der Arbeit von van Roosbroeck

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\bar{R}_p(p) + \operatorname{div} \left\{ \frac{n + p}{n/D_p + p/D_n} \operatorname{grad} p \right\} + \frac{j}{\sigma} \frac{(p_0 - n_0)}{n/\mu_p + p/\mu_n} \operatorname{grad} p$$

(unter Voraussetzung der Einstein-Beziehung $D_n/\mu_n = D_p/\mu_p = kT/e$).

In dem von van Roosbroeck behandelten Spezialfall braucht man sich nicht auf den stationären Fall zu beschränken, da wegen des Fehlens von Lokaltermen $\partial n_i/\partial t$ trivialerweise verschwindet.

3. Modell eines n-Photoleiters und Lösung der Diffusionsgleichungen

Wir betrachten im folgenden einen Photoleiter mit einer verbotenen Zone, deren Breite groß gegen kT bei Zimmertemperatur ist. N_0 Lokalniveaus, die ganz oder zum Teil von Elektronen besetzt sind, mögen sich in einem Abstand $E_0 \gg kT$ über dem Valenzband befinden und als tiefe Löcherhaftstellen wirken. Entsteht bei einem Absorptionsakt im Grundgittergebiet ein Loch-Elektron-Paar, so wird das Loch sofort von diesen tiefen Löcherhaftstellen eingefangen und geht für den Leitungsvorgang verloren. Diese Terme bewirken also, daß der Photostrom nur von Elektronen getragen wird. Solche Terme sollen nach Lambe und Klick³⁾ bei CdS in etwa 1 eV Abstand von der oberen Valenzbandkante existieren. Außerdem lassen wir zu, daß noch eine kontinuierliche oder diskrete Verteilung flacher Elektronen- bzw. Löcherhaftterme dicht unter bzw. über den Bandkanten vorhanden ist (Niekisch⁴⁾). Während die N_0 tiefen Löcherhaftstellen in gleichem Maße mit dem Valenz- und Leitfähigkeitsband gekoppelt sind, nehmen wir von den flachen Löcher- bzw. Elektronenhaftstellen an, daß sie hauptsächlich mit dem Valenz- und Leitungsband gekoppelt sind. Wir haben also die Lokaltermine in drei Gruppen eingeteilt⁵⁾. Die Elektronen in den Termen der ersten Gruppe, in den flachen Elektronenhaftstellen, bilden zusammen mit den Elektronen des Leitfähigkeitsbandes ein Untersystem. Daher läßt sich die Elektronenkonzentration n_h mit Hilfe einer Quasifermigrenze für die Elektronen beschreiben. Es existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Elektronenkonzentration in den flachen Haftstellen n_h und der Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband n . Nach ⁴⁾ gilt im Bereich

³⁾ J. Lambe und C. C. Klick, Physic. Rev. **98**, 909 (1955).

⁴⁾ E. A. Niekisch, Ann. Physik (6) **15**, 288 (1955).

⁵⁾ A. Rose, Phys. sic. Rev. **97**, 322 (1955).

mittlerer und tiefer Temperaturen für die experimentell ermittelten Haftstellenverteilungen

$$n_h \approx m_h + \frac{N_0}{\lambda_0} \left(\frac{n}{N_L} \right)^{\lambda_0 k T} \approx \text{const.} + c_1 \cdot n,$$

da $\lambda_0 k T \approx 1$ bei Zimmertemperatur⁶⁾. Ganz analoge Verhältnisse bestehen bei den Löchern im Valenzband und in den flachen Löcherhaftstellen. Wir nehmen an, daß für die Löcherkonzentration in den flachen Löcherhaftstellen ein ähnliches Gesetz $p_h = \text{const.} + c_2 p$ gilt.

Die Elektronenkonzentration n_0 in den E_0 -Termen⁷⁾ muß man dagegen aus einer Bilanzgleichung bestimmen, sie hängt natürlich von den Löcher- bzw. Elektronenkonzentrationen in beiden Bändern ab. Die Bilanzgleichung für die E_0 -Terme lautet:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = \alpha n (N_0 - n_0) - \beta p n_0.$$

Da thermische Anregungsprozesse aus dem Valenzband in die E_0 -Terme oder aus diesen in das Leitungsband wegen der großen energetischen Abstände praktisch vernachlässigt werden können, ist die Gleichung auf der rechten Seite nur zweigliedrig. Die Neutralitätsbedingung lautet

$$n + n_h + n_0 - p - p_h + \text{const.} = N_0$$

oder

$$(1 + c_1) n + n_0 - (1 + c_2) p + C = N_0.$$

Hierin ist C eine Konstante, die davon abhängt wie weit im thermodynamischen Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen die Terme in der verbotenen Zone gefüllt sind. Aus der Neutralitätsbedingung und $\partial n_0 / \partial t = 0$ folgt

$$n(p) = \frac{C + (b(1 + c_1) - (1 + c_2)) p}{(1 + c_1)} \left[\sqrt{1 + \frac{4(1 + c_1)b(N_0 - C + (1 + c_2)p)p}{(C + [b(1 + c_1) - (1 + c_2)]p)^2}} - 1 \right],$$

mit $b = \beta/\alpha$. Da bei n -Photoleitern $N_0 - C \gg p$ gelten muß, läßt sich dieser Ausdruck vereinfachen und ergibt in den folgenden beiden leicht zu übersehenden Fällen:

$$1. \text{ für } C \gg N_0 - C \quad n(p) = a_1 p;$$

$$2. \text{ für } C = 0 \quad n(p) = a_2 \sqrt{p}.$$

Die Diffusionsgleichung (5) für den stromlosen Zustand ($j = 0$) lautet im ersten Fall wegen $g(p) = n/p = a_1$ und $dn/dp = f(p) = a_1$

$$-\frac{D}{\tau_p} + \text{div} \left\{ \frac{\mu_n D_p + \mu_p D_n}{\mu_n + a_1^{-1} \mu_p} \text{grad } p \right\} = 0, \quad (5a)$$

wenn wir $\bar{R}_p(p) = p/\tau_p$ setzen, oder wegen $a_1 = n/p \gg 1$ und der Einstein-Beziehung

$$-\frac{p}{\tau_p} + 2 D_p \text{div grad } p = 0.$$

⁶⁾ Wir nehmen die Vereinfachung $n_h \approx \text{const.} + c_1 n$ hier vor, um in der folgenden Rechnung Komplikationen zu vermeiden. Das Endergebnis läßt jedoch vermuten, daß es durch diese Vereinfachung nicht wesentlich beeinflusst wird.

⁷⁾ Die weiter vorn eingeführten tiefen Löcherhaftstellen, die in dem energetischen Abstand E_0 über dem oberen Rand des Valenzbandes liegen, bezeichnen wir im folgenden kurz als E_0 -Terme.

Im zweiten Fall ist $g(p) = a_2/\sqrt{p}$ und $f(p) = a_2/2\sqrt{p}$,

$$-\frac{p}{\tau_p} + \frac{\mu_n D_p + \frac{1}{2} \mu_p D_n}{\mu_n + \mu_p/g(p)} \operatorname{div} \operatorname{grad} p - \mu_p \frac{\mu_n D_p + \frac{1}{2} \mu_p D_n d(g^{-1})}{(\mu_n + \mu_p/g(p))^2} \frac{d}{dp} (\operatorname{grad} p)^2 = 0. \quad (5b)$$

Im ersten Fall erhalten wir im eindimensionalen Fall als Lösung Exponentialfunktionen $e^{\pm x/L_p}$ mit $L_p = \sqrt{2 D_p \tau_p}$. Im zweiten Fall sind die Lösungen, solange $p \ll n$ ist, ebenfalls Exponentialfunktionen, da bei $p \ll n$ das dritte Glied in (5b) vernachlässigt werden kann. Hier ist aber $L_p = \sqrt{\frac{3}{2} D_p \tau_p}$. Für die experimentell bestimmbaren Diffusionslängen L_n der Elektronen gilt dann also im ersten Fall $L_n = L_p \approx 1,4 \sqrt{D_p \tau_p}$ und im zweiten Fall wegen $n \sim \sqrt{p}$ die Beziehung $L_n = 2 L_p \approx 2,4 \sqrt{D_p \tau_p}$. Experimentell erhielt man für nicht bewußt aktiviertes CdS ebenfalls einen exponentiellen Konzentrationsabfall mit Diffusionslängen $L_n = 1 \dots 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ ⁸⁾. Nimmt man an, daß $D_p \approx D_n = \frac{kT}{e} \mu_n$ ist, so erhält man unter der Annahme $\mu_n = 200 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ ⁹⁾ für die Lebensdauer τ_p der Löcher in CdS Werte, die zwischen 10^{-7} und 10^{-6} sec liegen. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von Sommers, Berry und Sochard¹⁰⁾, die aus dem Photo-magneto-elektrischen-Effekt die gleiche Größenordnung für die Lebensdauer der Löcher in CdS fanden.

4. Gültigkeit der verwendeten Näherung

Durch Lösung der Gl. (5) erhält man $p(x)$ und hieraus $n(x)$. Setzt man dies in (4) ein, so erhält man $\mathfrak{E}(x)$ und kann nun über die Raumladungsgleichung $\mathfrak{E}(x)$ bestimmen und nachprüfen, ob $|q/e| \ll n$ ist. Ist das nicht der Fall, so war die Anwendung unseres Näherungsverfahrens unzulässig.

$|q/e| \ll n$ ist im allgemeinen dann erfüllt, wenn die für den entsprechenden Photoleiter charakteristische Diffusionslänge $\sqrt{D_p \tau_p}$ sehr viel größer ist als die Debye-Länge $\sqrt{2 \varepsilon \varepsilon_0 kT/e^2 n}$. Die Debye-Länge beträgt bei $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, dies entspricht etwa den Verhältnissen in CdS bei den Messungen in⁸⁾, ungefähr $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, sie ist also klein gegen die Diffusionslänge. Ist dagegen $\sqrt{D_p \tau_p} \ll \sqrt{2 \varepsilon \varepsilon_0 kT/e^2 n}$, so ist eine Näherung, die Unbeweglichkeit der Löcher voraussetzt aber die Raumladung berücksichtigt (Faßbender¹¹⁾), brauchbar. Für das Übergangsgebiet zwischen diesen beiden Fällen könnte man die hier ausgeführte Lösungsmethode zu einem Iterationsverfahren ausbauen und die mit $q = 0$ erhaltene Lösung dabei als 0-te Näherung verwenden.

⁸⁾ J. Auth u. E. A. Niekisch, Z. Naturforschg. **10a**, 1035 (1955).

⁹⁾ E. A. Kröger, H. J. Vink u. J. Volger, Physica **20**, 1095 (1955).

¹⁰⁾ H. S. Sommers jr., R. E. Berry, und I. Sochard, Physic. Rev. **101**, 987 (1955).

¹¹⁾ J. Faßbender, Ann. Physik (6) **5**, 33 (1949).

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1957.

Stöße zwischen angeregten Cadmium-Atomen und Caesium-Atomen

Von H. Friedrich und R. Seiwert

Mit 3 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Bei der Untersuchung der sensibilisierten Fluoreszenz eines Cd—Cs-Dampfgemisches, die mittels der Cd-Interkombinationslinie angeregt wurde, sind die Hauptserie, die 1. Nebenserie und einige Linien der 2. Nebenserie sowie die Bergmann-Serie des Caesiums beobachtet worden. Von den gemessenen Intensitäten der Linien der 1. Nebenserie und der Bergmann-Serie kann (nach der Division durch die Frequenzen) auf die Abhängigkeit der mittleren Querschnitte der Stöße, bei denen die Anregungsenergie von einem Cd-Atom auf ein Cs-Atom übertragen wird, von der Energiedifferenz zwischen den betreffenden angeregten Zuständen geschlossen werden. Dabei zeigt sich deutlich der „Resonanzcharakter“ dieser Stöße. Die „Resonanzkurven“ besitzen eine gewisse Asymmetrie. Außerdem sind die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die *F*-Zustände des Caesiums wesentlich kleiner als die der Stöße mit Übergängen in die *D*-Zustände.

1. Einleitung

Aus den Ergebnissen zahlreicher Fluoreszenzuntersuchungen an Gasen hat Franck¹⁾ die Regel abgeleitet, daß Stöße, bei denen die Anregungsenergie von einem Stoßpartner auf den anderen übertragen wird, um so häufiger auftreten, je weniger Anregungsenergie in kinetische Energie oder kinetische Energie in Anregungsenergie umgewandelt werden muß. Besitzt das Atom 1 eine Anregungsenergie E_1 und liegt ein Term des Atoms 2, das sich im Grundzustand befindet, in einen energetischen Abstand E_2 über dem Grundterm, so ist also die Wahrscheinlichkeit für eine Übertragung der Anregungsenergie vom Atom 1 auf das Atom 2 um so größer, je kleiner der absolute Betrag der Energiedifferenz $|\Delta E| = |E_2 - E_1|$, die „Resonanzunschärfe“, ist. Es muß natürlich vorausgesetzt werden, daß die Energie der Relativbewegung der Stoßpartner im Fall $\Delta E > 0$ überhaupt groß genug ist, damit das Defizit an Anregungsenergie gedeckt werden kann.

¹⁾ J. Franck, Naturwiss. 14, 211 (1929).

Die Untersuchungen der sensibilisierten Fluoreszenz eines Hg-Na-Dampfgemisches durch Beutler und Josephy²⁾ haben eine besonders deutliche Bestätigung der Franckschen Regel geliefert. Während die Seriengrenze des Natriums bei 5,139 eV liegt und die Anregungsenergie der Quecksilber-Atome im 6^3P_1 -Zustand 4,887 eV beträgt, befindet sich die Seriengrenze des Caesiums 3,8926 eV und der 5^3P_1 -Term des Cadmiums 3,8009 eV über dem Grundterm. Dementsprechend sind die Bedingungen für die Fluoreszenzuntersuchungen an einem Cd-Cs-Dampfgemisch noch viel günstiger als die bei Hg-Na, da beim Caesium in der unmittelbaren Nähe von 3,8009 eV wesentlich mehr Terme liegen als beim Natrium in der unmittelbaren Nähe von 4,887 eV³⁾. Tatsächlich gibt es beim Caesium sogar mehrere Niveaus, die gegenüber dem 5^3P_1 -Niveau des Cadmium nur eine Resonanzunschärfe $|\Delta E| < 0,01$ besitzen, wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervorgeht, die die Lage der für die Untersuchungen wichtigen Terme wiedergeben. Die Energiewerte in Tabelle 1 sind nach den Meßwerten von Kratz⁴⁾ für die Hauptserie des Caesiums, die Werte für E in Tabelle 2 und 3 nach Angaben von Paschen und Götze⁵⁾ für die 1. Nebenserie und Bergmann-Serie berechnet worden⁶⁾.

Tabelle 1

n	$n^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ λ [Å]	Cs $n^2P_{3/2}$		$n^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ λ [Å]	Cs $n^2P_{1/2}$	
		E [eV]	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_1 Cd 5^3P_0		E [eV]	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_1 Cd 5^3P_0
20	3224,8	3,8436	+ 0,042 ₇	3225,0	3,8434	+ 0,042 ₇
19	3230,5	3,8368	+ 0,035 ₉	3230,7	3,8366	+ 0,035 ₇
18	3237,4	3,8286	+ 0,027 ₇	3237,6	3,8284	+ 0,027 ₅
17	3245,9	3,8186	+ 0,017 ₇	3246,2	3,8182	+ 0,017 ₃
16	3256,7	3,8060	+ 0,005 ₁	3257,1	3,8055	+ 0,004 ₆
15	3270,5	3,7899	- 0,011 ₀	3271,0	3,7893	- 0,011 ₅
14	3288,6	3,7690	- 0,031 ₉	3289,3	3,7682	- 0,032 ₇
13	3313,1	3,7411	- 0,059 ₉	3314,0	3,7401	- 0,060 ₉
12	3347,5	3,7027	- 0,098 ₂	3348,8	3,7012	- 0,099 ₇
11	3397,9	3,6477	- 0,152 ₂	3400,0	3,6456	- 0,155 ₃
10	3476,8	3,5650		3480,0	3,5617	
9	3611,4	3,4321		3617,3	3,4266	
8	3876,1	3,1977		3888,6	3,1875	
7	4555,2	2,7210		4593,1	2,6986	
6	8521,1	1,4546		8943,5	1,3859	

²⁾ H. Beutler u. B. Josephy, Naturwiss. 15, 540 (1926); Z. Physik 53, 747 (1929).

³⁾ Hierauf haben bereits Beutler und Josephy in einer ihrer Veröffentlichungen²⁾ aufmerksam gemacht.

⁴⁾ H. R. Kratz, Physic. Rev. 75, 1844 (1949).

⁵⁾ F. Paschen u. R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin 1922, S. 64f.

⁶⁾ Außerdem wurden λ -Werte für Cs und Cd der folgenden Literatur entnommen: W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, Berlin 1928; H. Kayser u. B. Konen, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 7, S. 318, Leipzig 1924; F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. 2, S. 525, Leipzig 1944; Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I, 1, S. 64 und S. 89, Berlin 1950. Für die Berechnung der Energiewerte wurde folgende Relation verwendet: $E_{[eV]} = (12398 \pm 6) \cdot \lambda_{\text{vak}}^{-1} = (12395 \pm 6) \cdot \lambda_{\text{luft}}^{-1}$.

Tabelle 2

n	Cs $n^2D_{5/2}$			Cs $n^2D_{3/2}$		
	E [eV]	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_1	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_0	E [eV]	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_1	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_0
18				3,839 [*]	+ 0,038 ₅	+ 0,105 ₆
17	3,829 [*]	+ 0,028 ₇	+ 0,095 ₃	3,830 [*]	+ 0,029 ₆	+ 0,096 ₉
16	3,819 [*]	+ 0,018 ₇	+ 0,085 ₃	3,821 [*]	+ 0,020 ₂	+ 0,087 ₃
15	3,807 [*]	+ 0,006 ₂	+ 0,073 ₃	3,807 ₈ [*]	+ 0,006 ₉	+ 0,074 ₀
14	3,7915	- 0,009 ₄	+ 0,057 ₇	3,7908	- 0,010 ₁	+ 0,057 ₀
13	3,7710	- 0,029 ₉	+ 0,037 ₂	3,7700	- 0,030 ₆	+ 0,036 ₂
12	3,7481	- 0,052 ₈	+ 0,014 ₃	3,7437	- 0,057 ₂	+ 0,009 ₉
11	3,7070	- 0,093 ₉	- 0,026 ₃	3,7066	- 0,094 ₃	- 0,027 ₂
10	3,6541	- 0,146 ₈	- 0,079 ₂	3,6535	- 0,147 ₁	- 0,080 ₃
9	3,5752	- 0,225 ₇	- 0,158 ₆	3,5743	- 0,226 ₆	- 0,159 ₅
8	3,4496	- 0,351 ₃	- 0,284 ₂	3,4481	- 0,352 ₃	- 0,285 ₇
5	1,8099			1,7977		

Tabelle 3

n	Cs $n^2F_{7/2}$			Cs $n^2F_{5/2}$		
	E [eV]	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_1	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_0	E [eV]	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_1	ΔE [eV] gegenüber Cd 5^3P_0
15	3,833 ₉ [*]	+ 0,033 ₀	+ 0,100 ₁	3,833 ₀ [*]	+ 0,032 ₁	+ 0,099 ₂
14				3,824 ₀ [*]	+ 0,023 ₁	+ 0,090 ₂
13	3,812 ₉ [*]	+ 0,012 ₀	+ 0,079 ₁	3,813 ₅ [*]	+ 0,012 ₆	+ 0,079 ₉
12	3,799 ₁	- 0,001 ₄	+ 0,065 ₃	3,799 ₅ [*]	- 0,001 ₄	+ 0,065 ₇
11	3,780 ₉	- 0,020 ₀	+ 0,047 ₁	3,780 ₉	- 0,020 ₀	+ 0,047 ₁
10	3,757 ₁	- 0,043 ₈	+ 0,023 ₃	3,757 ₀	- 0,043 ₈	+ 0,023 ₃
9	3,724 ₃	- 0,076 ₀	- 0,008 ₆	3,724 ₃	- 0,076 ₁	- 0,009 ₀
8	3,679 ₈	- 0,121 ₁	- 0,054 ₀	3,679 ₆	- 0,121 ₃	- 0,054 ₂

Die durch einen Stern gekennzeichneten Werte konnten auf Grund der eigenen Messungen ergänzend hinzugefügt werden. Die Tabellen enthalten außerdem die Energiedifferenz ΔE der betreffenden Caesium-Niveaus gegenüber dem 5^3P_1 - und dem 5^3P_0 -Niveau des Cadmiums⁷⁾.

2. Zur Durchführung der Untersuchungen

Die Anregung erfolgte mit der Cd-Interkombinationslinie ($\lambda = 3261,05 \text{ \AA}$). Dazu wurde das Licht einer Cd-Houtermans-Lampe in das Cd-Cs-Dampf-gemisch eingestrahlt. Das Fluoreszenzgefäß lag in einem elektrisch geheizten Rohrfen; der „Kopf“ des Fluoreszenzgefäßes wurde auf einer Temperatur von 295°C gehalten, sein hinterer Teil auf einer Temperatur von 230°C . Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des Cadmiums $1,6 \cdot 10^{-3}$ Torr und der des Caesiums $1,9 \cdot 10^{-1}$ Torr. Beobachtet wurde senkrecht zur Einstrahlungsrichtung. Die Spektralaufnahmen wurden hauptsächlich mit einem Quarz-Spektrographen Q 24 der Fa. Carl Zeiß (Jena) und dem Drei-Prismen-

⁷⁾ Die maximale Unsicherheit der ΔE -Werte dürfte bei $\pm 0,0012 \text{ eV}$ liegen.

Spektrographen FD-S des VEB ROW (Rathenow) gemacht. Auf die experimentellen Details wird an anderer Stelle⁸⁾ näher eingegangen.

3. Die Hauptserie des Caesiums

Die Hauptserie des Caesiums erstreckt sich vom ultravioletten Spektralbereich bis in den infraroten. Daher war es nicht möglich, mit einer Aufnahme die ganze Serie zu erhalten. Ihr kurzwelliger Teil wurde mit dem Quarz-Spektrographen Q 24 auf orthochromatischen Raman-Platten aufgenommen. Die beiden infraroten Resonanzlinien des Caesiums wurden mit Hilfe des Glas-Spektrographen der Fa. Wittge (Miersdorf bei Berlin) erfaßt. Beobachtet wurden die Linien, deren Anregungsterme die Hauptquantenzahlen n gleich 6 bis 14 besitzen. Die von den Termen $15^2P_{1/2, 3/2}$, $16^2P_{1/2, 3/2}$ und $17^2P_{1/2, 3/2}$ ausgehenden Serienglieder wurden von der Cd-Linien 3252,5 Å, die im Streulicht infolge von Reflexionen an den Wänden des Fluoreszenzgefäßes auftrat, und von der Resonanzlinie 3261,05 Å, die ebenfalls im Streulicht vorhanden war und außerdem sehr stark vom Cd-Dampf reemittiert wurde, überdeckt.

Infolge des hohen Caesium-Dampfdruckes fanden zahlreiche Reabsorptions- und Reemissionsprozesse statt, bevor das Licht der Hauptserienlinien das Fluoreszenzgefäß verlassen konnte. Wegen der großen Oszillatorenstärke der Cs-Resonanzlinien trat bei ihnen die Strahlungsdiffusion in besonders starkem Maße auf; wie sich aber abschätzen läßt, muß sie auch für die höheren Serienglieder, die im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse sind, in Betracht gezogen werden. Nun kann die Strahlungsdiffusion nur bei einer genauen Kenntnis der geometrischen Verhältnisse der Versuchsanordnung rechnerisch erfaßt werden⁹⁾. Dadurch, daß von den einzelnen P -Zuständen (außer von den beiden 6^2P -Zuständen) Übergänge in verschiedene S -Zustände und D -Zustände stattfinden, wird das Problem der Berücksichtigung der Strahlungsdiffusion derart kompliziert, daß eine Lösung praktisch nicht mehr möglich ist. Außerdem sind auch die dazu wichtigen Oszillatorenstärken der betreffenden Übergänge nicht bekannt. So wurde auf eine Ausphotometrierung der Hauptserie verzichtet, zumal ja auch gerade die Linien, die von P -Termen mit den kleinsten Energiedifferenzen gegenüber dem $Cd\ 5^3P_1$ -Term ausgehen, nicht beobachtet werden konnten.

Die Schwärzungen der Linien der Hauptserie auf der Photoplatte waren sämtlich sehr gering im Vergleich zu den Schwärzungen der Linien der 1. Nebenserie und der Bergmann-Serie. Das ist wegen der im Cs-Dampf auftretenden Prozesse verständlich, die im vorhergehenden Absatz erörtert worden sind.

4. Die Nebenserien

Die Abb. 1 zeigt das mit den Drei-Prismen-Spektrographen auf einer panchromatischen Raman-Platte aufgenommene Fluoreszenzspektrum im Wellenlängenbereich von 4500 bis 6700 Å.

Auf jeder Photoplatte war das Spektrum einer Glühlampe unter Vorschaltung verschiedener Graufilter aufgenommen worden; die Farbtemperatur der Glühlampe war gemessen und der wellenlängenabhängige Durchlässig-

⁸⁾ H. Friedrich u. R. Seiwert, Exp. Techn. Physik (im Erscheinen).

⁹⁾ R. Seiwert, Exp. Techn. Physik, Sonderheft „Spektroskopie“ (1955), S. 6 ff.; Ann. Physik (6) 17, 271 (1956).

keitsgrad der Graufilter bestimmt worden. Mit Hilfe dieser Vergleichsspektren war es möglich, aus den Linienschwärzungen die relativen Intensitäten $I_{ab'}$ der Linien mit den Wellenlängen $\lambda_{ab'}$ so zu bestimmen, daß die erhaltenen Werte innerhalb des gesamten untersuchten Spektralbereichs miteinander verglichen werden können.

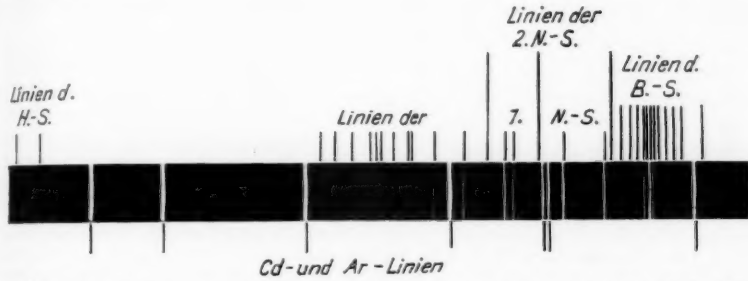


Abb. 1. Das Fluoreszenzspektrum im Wellenlängenbereich von 4500 bis 6700 Å. (Über dem Spektrum ist die Zuordnung der beobachteten Cs-Linien zu den einzelnen Serien angegeben)

Von der 2. Nebenserie wurden nur einige langwellige Linien beobachtet, die in der Tabelle 4 zusammengestellt sind. Außerdem sind in ihr die relativen Intensitäten $I_{ab'}$ der betreffenden Linien sowie die relativen Zahlen der pro sec emittierten Quanten $J_{ab'} = I_{ab'}/\nu_{ab'}$ enthalten, die fortan als „relative Quantenströme“ bezeichnet werden sollen. Die beobachteten Linien der 1. Nebenserie, deren relative Intensitäten $I_{ab'}$ und die relativen Quantenströme $J_{ab'}$ sind der Tabelle 5 zu entnehmen¹⁰⁾. Vergleicht man die Tabellen 4 und 5, so sieht man, daß die Intensitäten der Linien der 2. Nebenserie etwa 20mal kleiner sind als die Intensitäten der entsprechenden Linien der 1. Nebenserie.

Tabelle 4

n	$n^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$		
	λ [Å]	$I_{ab'}$	$J_{ab'}$
13	5574,4	0,8 ₈	5,5
12	5746,4	1,2	6,9
11	6034,8	0,9 ₆	5,8

Die mit den Genauigkeitsangaben versehenen 7 Wellenlängen wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Teilweise konnten sie nur mit Hilfe des Spektrographen Q 24 beobachtet werden, da dieser erheblich lichtstärker ist als der Drei-Prismen-Spektrograph.

¹⁰⁾ Die Intensität der Linie 5635,4 hat einen geringeren Wert als den, der in der Tabelle angegeben ist, da sie mit der Ar-Linie 5635,5 zusammenfällt, die im Streulicht vorhanden war. Außerdem trat im Streulicht eine starke Linie bei 5466 Å auf, so daß die Intensität der Cs-Linie 5466,1 Å nicht bestimmt werden konnte.

Die von Paschen und Götze³⁾ für den Übergang $12^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ angegebene Linie der Wellenlänge $\lambda = 5404,4$ Å wurde nicht beobachtet, sondern eine Linie der Wellenlänge $\lambda = (5414 \pm 1)$ Å. Diese ist in die Tabelle 5 aufgenommen worden. Die Energie des $12^2D_{5/2}$ -Zustandes beträgt dann 3,744₉ eV und der Abstand der beiden $12D$ -Niveaus 0,000₃ eV. Dagegen ist die Dublettaufspaltung bei Zugrundelegung von $\lambda = 5404,4$ Å mit 0,0043 eV für D -Terme mit einer so hohen Hauptquantenzahl anomal groß¹¹⁾.

Die Fehlergrenzen der Werte von $I_{ab'}$ und $J_{ab'}$ liegen im allgemeinen bei $\pm 10\%$.

¹¹⁾ E. U. Condon u. G. H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge 1953, S. 144ff.

Tabelle 5

n	$n^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$			$n^2D_{3/2} - 6^2P_{1/2}$		
	$\lambda_{ab'}$ [Å]	$I_{ab'}$	$J_{ab'}$	$\lambda_{ab'}$ [Å]	$I_{ab'}$	$J_{ab'}$
18				(5052 \pm 2)	0,3	1 ₃₅
17	(5219 \pm 2)	0,6	3 ₁	(5070 \pm 2)	0,6 ₅	3 ₂
16	(5241 \pm 2)	1,9	10	(5090 \pm 2)	2,1	11
15	(5269 \pm 1)	17,4	90	(5118 \pm 1)	19,3	101
14	5304,0	17,4	94	5154,0	17,6	91
13	5351,0	13,5	73	5199,0	11,9	62
12	5414	19,0	104	5257,0	15,8	88
11	5503,1	15,6	84	5341,2	15,9	85
10	5635,4	(18,8)	(106)	5466,1		
9	5845,1	16,8	98 ₅	5664,1	14,0	79
8	6213,1	14,9	93	6010,6	13,3	80

Weil der Q 24 aber in dem betreffenden Spektralbereich nur noch eine verhältnismäßig geringe Lineardispersion besitzt und die Schwärzungen sehr gering waren, konnten die Wellenlängen nicht genauer als auf ± 2 Å ermittelt werden. Daher kann aus den Angaben in Tabelle 2 nicht mit Sicherheit gefolgert werden, daß bei den höheren D -Termen eine anomale Dublettaufspaltung auftritt. Von Condon und Shortley¹¹⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß bereits bei den niedrigeren F -Termen eine derartige anomale Dublettaufspaltung vorliegen soll. Wie die Tabelle 3 zeigt, ergab sie sich jedoch bei der Berechnung der Energiewerte nach den Angaben von Kratz⁴⁾ und Paschen und Götze⁵⁾ nicht. Nach der Tabelle 3 sollte aber bei zwei höheren F -Termen eine anomale Dublettaufspaltung vorhanden sein. Doch erscheint das nicht als gesichert, wenn die Fehlergrenzen der Meßwerte für die Wellenlängen in Betracht gezogen werden.

5. Die Bergmann-Serie

In der Tabelle 6 sind die beobachteten Linien der Bergmann-Serie, ihre relativen Intensitäten und ihre relativen Quantenströme wiedergegeben¹²⁾. Neu bestimmt wurden die Wellenlängen der Serienglieder, für die die λ -Werte

Tabelle 6

n	$n^2F_{7/2} - 5^2D_{3/2}$			$n^2F_{5/2} - 5^2D_{3/2}$		
	$\lambda_{ab'}$ [Å]	$I_{ab'}$	$J_{ab'}$	$\lambda_{ab'}$ [Å]	$I_{ab'}$	$J_{ab'}$
15	(6124 \pm 2)	0,0 ₅	0 ₃	(6090 \pm 2)	0,0 ₄	0 ₃
14				(6116 \pm 2)	0,1	0 ₆
13	(6188 \pm 1)	0,93	5,8	(6149 \pm 1)	0,85	5,2
12	(6231 \pm 1)	1,4	8,7	(6192 \pm 1)	1,1	6,8
11	6288,5	1,0	6,3	6250,2	0,85	5,3
10	6365,5	1,0 ₅	6,7	6326,2	0,93	5,8
9	6472,6	2,0 ₅	13 ₂	6432,0		
8	6628,7			6586,6		

¹²⁾ Die Intensität der Linie 6432,0 Å konnte nicht gemessen werden, da sie zum Teil von der roten Cd-Linie ($\lambda = 6438,5$ Å) überdeckt wurde, die infolge der Reflexion an den Wänden des Fluoreszenzgefäßes mit großer Strahlungsstärke auftrat. Die beiden Linien mit den Wellenlängen 6586,6 Å und 6628,7 Å liegen bereits in dem Bereich, in dem die verwendeten Photoplatten nur noch wenig empfindlich sind; sie erschienen daher bei den Spektralaufnahmen nur sehr schwach, so daß ihre Intensitäten gleichfalls nicht bestimmt werden konnten.

Die Fehlergrenzen der Intensitätsangaben liegen bei $\pm 10\%$; bei den sehr schwachen Linien sind sie jedoch größer.

mit der Genauigkeitsangabe versehen sind. Den Tabellen 5 und 6 ist zu entnehmen, daß die Intensitäten der Linien der 1. Nebenserie mehr als 10mal so groß waren als die Intensitäten der entsprechenden Linien der Bergmann-Serie.

6. Der Zusammenhang zwischen den Quantenströmen und den mittleren Stoßquerschnitten

Es soll jetzt gezeigt werden, daß auf Grund der in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellten Meßergebnisse Aussagen über die Abhängigkeit der Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die D - und F -Zustände von der Resonanzunschärfe gemacht werden können. Hierzu wird zunächst die Gleichung für die zeitliche Änderung der Besetzungszahl eines angeregten Cs-Zustandes a (Zahl der Cs-Atome pro cm^3 im Zustand a) aufgestellt:

$$\frac{dN_a^{\text{Cs}}}{dt} = N_{P_1}^{\text{Cd}} N_G^{\text{Cs}} \bar{Q}_a v + \sum_c A_{ca} N_c^{\text{Cs}} - N_a^{\text{Cs}} \sum_b A_{ab} \quad (1)$$

N_r^{Cs} Besetzungszahl des Zustandes r

N_G^{Cs} Zahl der Cs-Atome im Grundzustand pro $\text{cm}^3 \approx$ Zahl der Cs-Atome pro cm^3 ,

$N_{P_1}^{\text{Cd}}$ Zahl der angeregten Cd-Atome (5^3P_1) pro cm^3 ,

A_{rs} Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem Zustand r in den Zustand s ,

\bar{Q}_a mittlerer Querschnitt für Stöße mit einem Übergang in den Zustand a ,

v mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner.

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung gibt die Stoßhäufigkeit pro cm^3 und sec an, also die Zahl der Stöße pro cm^3 und sec, bei denen ein angeregtes Cd-Atom in den Grundzustand und ein Cs-Atom in den Zustand a übergeht, und damit die Zahl der pro cm^3 und sec durch Stöße in den Zustand a gelangenden Cs-Atome. Die inversen Prozesse können vernachlässigt werden ($N_G^{\text{Cd}} \ll N_G^{\text{Cs}}$ und $N_a^{\text{Cs}} \ll N_{P_1}^{\text{Cd}}$). Nicht berücksichtigt sind außerdem die Übergänge bei Stößen zwischen angeregten und unangeregten Cs-Atomen. Hierauf muß noch später eingegangen werden. Durch das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (1) werden die erlaubten Übergänge der Cs-Atome von höheren Niveaus in das Niveau a und durch das dritte Glied die Übergänge der Cs-Atome vom Niveau a aus in tiefere Niveaus erfaßt.

Da bei den Fluoreszenzuntersuchungen Stationarität vorliegt, nimmt Gl. (1) die Form an:

$$N_{P_1}^{\text{Cd}} N_G^{\text{Cs}} \bar{Q}_a v + \sum_c A_{ca} N_c^{\text{Cs}} = N_a^{\text{Cs}} \sum_b A_{ab}. \quad (2)$$

Für alle Zustände des Caesiums mit Energiedifferenzen $0,03 \text{ eV} \lesssim \Delta E \lesssim 0,05 \text{ eV}$ gegenüber der Anregungsenergie des Cd 5^3P_1 -Zustandes dürfte das zweite Glied der Gleichung gegenüber dem ersten zu vernachlässigen sein. Dann ist bei einer bestimmten Temperatur T des Cd-Cs-Dampfgemisches

$$\bar{Q}_a \sim N_a^{\text{Cs}} \sum_b A_{ab} = \frac{1}{\tau_a} N_a^{\text{Cs}}. \quad (3)$$

Wenn die mittleren Lebensdauern τ_a für eine Reihe von Cs-Zuständen a einander gleich wären, so wären die entsprechenden Stoßquerschnitte \bar{Q}_a den Besetzungszahlen N_a^{Cs} der Zustände proportional. Bekanntlich wachsen aber die mittleren Lebensdauern der Zustände mit steigender Hauptquantenzahl an¹³⁾. Es müßten also die mittleren Lebensdauern der einzelnen Cs-Zustände berechnet werden. Hierzu werden die Oszillatorenstärken f_{ba} benötigt, die mit den Übergangswahrscheinlichkeiten nach der Gleichung

$$A_{ab} = \frac{8\pi^2 e^2}{c^3} \cdot \nu_{ab}^2 \cdot \frac{g_b}{g_a} f_{ba} \quad (4)$$

zusammenhängen. Diese Größen sind für Caesium aber lediglich für einige Linien der Hauptserie bekannt, die von Waibel¹⁴⁾ experimentell bestimmt worden sind.

Mit A_{ab} soll der Übergang von einem bestimmten Zustand $a(n, L, J)$ in den Zustand $b'(n_{\min}, L-1, J-1)$ bezeichnet werden, also ein Übergang, der mit der Ausstrahlung einer der Linien der beobachteten Serien verbunden ist; außerdem wird zur Abkürzung $\sum_b' A_{ab}$ für $\sum_b A_{ab} - A_{ab'}$ geschrieben. Damit nach Gl. (3) auf Grund der Meßwerte $J_{ab'} \sim N_a^{\text{Cs}} A_{ab'}$ auf die relative Größe der mittleren Stoßquerschnitte \bar{Q}_a geschlossen werden kann, muß $\sum_b A_{ab}$ näherungsweise proportional $A_{ab'}$ sein. Um zu prüfen, ob dies tatsächlich zutrifft, muß eine Abschätzung mit Hilfe der für das H-Atom berechneten Oszillatorenstärken¹⁵⁾ vorgenommen werden. Dazu wird das Cs-Atom als wasserstoffähnlich angesehen und dementsprechend die wahre Hauptquantenzahl n durch die empirische Ordnungszahl $n' = n - 5$ für die *S*-Terme, durch $n' = n - 4$ für die *P*-Terme, durch $n' = n - 2$ für die *D*-Terme und durch $n' = n$ für die *F*-Terme ersetzt. Für große Werte von n' ändern sich beim Wasserstoff-Atom ($n = n'$) die Oszillatorenstärken der Absorptionsserien proportional zu n'^{-3} . Es muß nun vorausgesetzt werden, daß die Proportionalitätskonstante näherungsweise in gleichem Maße für das H- und für das Cs-Atom anwächst, wenn die Ordnungszahl n' des (unteren) Ausgangsterms ($L = \text{const.}$) der Absorptionsserien ($\Delta L = \text{const.}$) größer wird. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den Tabellen 7a und b zusammengestellt.

Durch eine grobe Abschätzung sind bei σ_t auch noch die Übergänge in höher liegende Terme mitberücksichtigt worden. Innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Werte von σ_t können die Übergänge in *F*-Terme (Tabelle 7a) und *G*-Terme (Tabelle 7b) vernachlässigt werden.

Tabelle 7a

n	n'	σ_P	σ_t
17	15	0,27	0,3 ₅
14	12	0,25	0,3 ₀
10	8	0,12 ₅	0,1 ₅

$$\sigma_P = \frac{\sum_{m=7}^9 A(n^2 D_{3/2} \rightarrow m^2 P_{3/2})}{A(n^2 D_{3/2} \rightarrow 6^2 P_{3/2})}$$

$$\approx \frac{\sum_{m=7}^9 A(n^2 D_{3/2} \rightarrow m^2 P_{1/2})}{A(n^2 D_{3/2} \rightarrow 6^2 P_{1/2})}$$

¹³⁾ S. z. B. für das H-Atom (kleine Hauptquantenzahlen) E. U. Condon u. G. H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge 1953, S. 136.

¹⁴⁾ F. Waibel, Z. Physik **58**, 459 (1929).

¹⁵⁾ A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Berlin 1955, S. 345.

Tabelle 7b

n	n'	σ_p	σ_t
15	15	0,36	0,5 ₀
12	12	0,33	0,4 ₅
8	8	0,24	0,2 ₈

$$\sigma_p = \frac{\sum_{m=6}^8 A(n^2 F_{7/2} \rightarrow m^2 D_{5/2})}{A(n^2 F_{7/2} \rightarrow 5^2 D_{5/2})}$$

$$\approx \frac{\sum_{m=6}^8 A(n^2 F_{5/2} \rightarrow m^2 D_{3/2})}{A(n^2 F_{5/2} \rightarrow 5^2 D_{3/2})}$$

Aus den Tabellen geht folgendes hervor: 1. $A_{ab'}$ ist nicht groß gegenüber $\sum_b A_{ab}$. Wenn der Zustand a ein F -Zustand ist, so ist der Beitrag von $\sum_b A_{ab}$ zu $\sum_b A_{ab}$ größer als in dem Fall, in dem es sich um einen D -Zustand handelt. 2. Wenn $\sum_b A_{ab}$ proportional $A_{ab'}$ gesetzt wird, so beträgt der maximale Fehler bei den empirischen Ordnungszahlen n' zwischen 8 und 15 etwa 20%.

Auf Grund dieser Folgerungen aus den Abschätzungen ergibt sich aus Gl. (3)

$$\bar{Q}_a \sim N_a^{Cs} A_{ab'} \sim \frac{I_{ab'}}{r_{ab'}} = J_{ab'}. \quad (5)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Relation ist $-0,03 \text{ eV} \lesssim \Delta E \lesssim 0,05 \text{ eV}$. Bei Verwendung der Gl. (5) erhält man für $\bar{Q}(17^2 D_{5/2, 3/2})$ und $\bar{Q}(15^2 F_{7/2, 5/2})$ um etwa 10% zu kleine Werte gegenüber $\bar{Q}(13^2 D_{5/2, 3/2})$ bzw. $\bar{Q}(11^2 F_{7/2, 5/2})$.

In den Abb. 2 und 3 sind die Quantenströme $J_{ab'}$, die aus den relativen Intensitäten der Linien der 1. Nebenserie und der Bergmann-Serie erhalten worden sind, über der Energie E_a der Ausgangszustände a aufgetragen. Es zeigt sich in beiden Fällen, daß die mittleren Stoßquerschnitte, die nach Gl. (5) den relativen Quantenströmen proportional sind, mit abnehmender Resonanzunschärfe $|\Delta E|$ stark anwachsen, wie es nach der Franckschen Regel zu erwarten ist. Doch können auf Grund der in den Abb. 2 und 3 dargestellten Meßergebnisse Aussagen gemacht werden, die über den Inhalt der Franckschen Regel hinausgehen bzw. eine Präzisierung der Regel darstellen. Deutlich erkennbar ist die Asymmetrie der „Resonanzkurven“; sie fallen für $\Delta E > 0$ mit wachsendem $|\Delta E|$ wesentlich steiler ab als für $\Delta E < 0$. Außerdem ist jeweils der mittlere Querschnitt der Stöße mit Übergängen in dasjenige der beiden D - bzw. F -Niveaus mit dem höheren statistischen Gewicht größer¹⁶⁾. Weiter ist auffällig, daß sich für die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die D -Terme sogar wesentlich größere Werte ergeben als für die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die F -Terme. Anscheinend werden bei den Stößen mit Übergängen in die beiden $12^2 F$ -Zustände bereits maximale Querschnitte erreicht. Von den D -Termen liegt keiner so nahe am $\text{Cd } 5^3 P_1$ -Term, daß sich die Maxima der beiden Resonanzkurven angeben ließen. Die „ F -Resonanzkurven“ verlaufen im ganzen flacher als die „ D -Resonanzkurven“. Auf die einzelnen Punkte wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Außer dem Maximum beim $\text{Cd } 5^3 P_1$ -Term zeichnet sich ein zweites Maximum in der Nähe des metastabilen $\text{Cd } 5^3 P_0$ -Terms ab. Da hier die Cs-Terme

¹⁶⁾ Die teilweise (besonders für $\Delta E > 0$) auftretenden Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. — Das Hindurchlegen der ausgezogenen Kurve ($\rightarrow n^2 D_{5/2}$) durch die Meßpunkte in Abb. 2 erfolgte für $E < 3,7338 \text{ eV}$ nicht frei von jeder Willkür, doch auch unter Berücksichtigung des Meßwertes $I(6213,1 \text{ Å})$.

bereits größere Abstände voneinander besitzen, sind nur noch wenige Meßpunkte vorhanden.

Daß überhaupt in der Nähe von $\text{Cd } 5^3P_0$ ein Anstieg in der Kurve zu bemerken ist, läßt darauf schließen, daß bei Stößen mit den primär angeregten

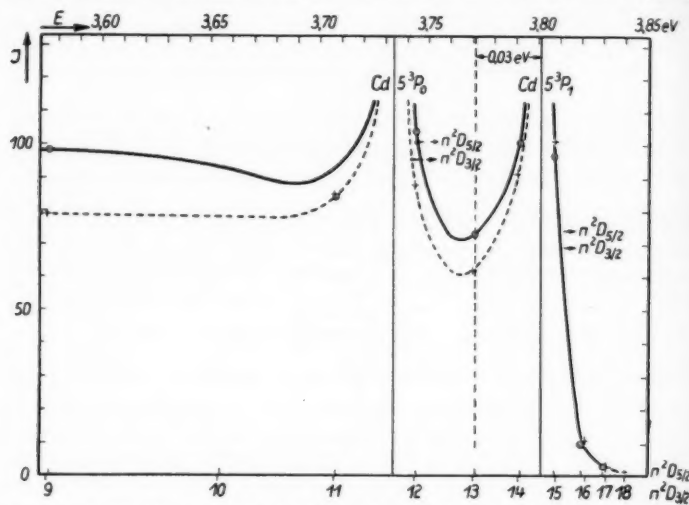


Abb. 2. Der relative Quantenstrom der Linien der 1. Nebenserie als Funktion der Energie der Ausgangszustände

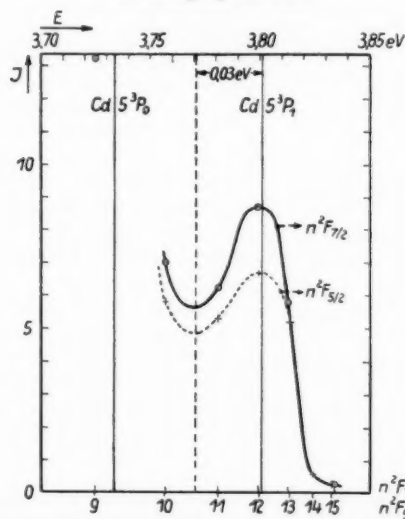


Abb. 3. Der relative Quantenstrom der Linien der Bergmann-Serie als Funktion der Energie der Ausgangszustände

Cd-Atomen Übergänge in den metastabilen Zustand stattgefunden haben. Die Energiedifferenz zwischen dem Cd 5^3P_1 - und dem Cd 5^3P_0 -Term beträgt 0,067₁ eV, so daß nur kleine Querschnitte für die Stöße mit Übergängen zwischen diesen Niveaus nach der Franckschen Regel zu erwarten sind. Aber auch bei einer geringen Häufigkeit derartiger Stöße kann die Konzentration der Cd-Atome im 5^3P_0 -Zustand dadurch verhältnismäßig groß werden, daß die metastabilen Atome ihre Anregungsenergie nur durch Stöße mit Atomen oder mit der Wand wieder abgeben können.

Ein Vergleich der Querschnitte der Stöße von Cs-Atomen mit Cd-Atomen im 5^3P_1 - und im 5^3P_0 -Zustand ist auf Grund der J_{ab} -Werte nicht möglich, da im 1. Glied der Gl. (2) in beiden Fällen verschiedene Konzentrationen der angeregten Atome einzusetzen sind und dementsprechend die Gl. (5) keine Gültigkeit mehr besitzt. Außerdem dürfte die sekundäre Anregung (2. Glied der Gl. (2)) etwa von $n' = 9$ an nicht mehr zu vernachlässigen sein; sie verhindert das Absinken der Kurven mit weiter abnehmender Hauptquantenzahl.

7. Die Stoßquerschnitte

Nach Stueckelberg¹⁷⁾ ist die Größe der Stoßquerschnitte durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$q = \pi \left(\frac{2\beta}{|\Delta E|} \right)^{2/s} \cdot f(x) \quad (6)$$

mit

$$x = \frac{C_s}{s} \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^{(s-1)/s} \cdot \beta^{1/s} \cdot v^{-1} \cdot h^{-1}.$$

Hierbei ist v die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner vor dem Stoß. Weiter ist β das Produkt der Multipolmomente, die dem Übergang des primär angeregten Atoms in den Grundzustand und dem Übergang des anderen Stoßpartners aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand zugeordnet werden können, $s-1$ die Summe der Ordnungen der beiden Multipolmomente und C_s eine von s abhängige Konstante der Größenordnung 1. Die Funktion $f(x)$ ¹⁸⁾ steigt für $x \ll 1$ linear mit x an, erreicht ein Maximum ($f(x) = 0,84$) und fällt dann wieder ab, für $x \gg 1$ mit $x^{s-1} e^{-2x}$.

Bei der Ableitung der Gl. (6) ist angenommen worden, daß jeder der beiden Stoßpartner nur einen angeregten Zustand besitzt. Wenn beim Caesium auch die Niveaus, in die bei den Stößen Übergänge stattfinden können, verhältnismäßig dicht liegen und demzufolge ein wesentlich komplizierteres Gleichungssystem als Ausgangspunkt einer genaueren Berechnung der Stoßquerschnitte zu wählen wäre, so dürfte sich dadurch jedenfalls nichts an den wesentlichen Aussagen der Gl. (6) ändern. Außerdem ist die Theorie von Stueckelberg ohne Berücksichtigung des Spins entwickelt worden.

Wenn es sich bei dem Cd 5^3P_1 -Zustand um einen reinen Triplett-Zustand handeln würde, so würde bei den betrachteten Cd-Cs-Stoßprozessen der Gesamtspin nicht erhalten bleiben. Dann wären nach der Wignerschen Regel¹⁹⁾ nur verhältnismäßig kleine Stoßquerschnitte zu erwarten. Nun ist aber bei den schweren Atomen die Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls

¹⁷⁾ E. C. G. Stueckelberg, Helv. phys. Acta 5, 370 (1932).

¹⁸⁾ Voraussetzungen bei der Berechnung von $f(x)$: $\Delta E > 0$; $\frac{1}{2} M v^2 > \Delta E$ (M reduzierte Masse der Stoßpartner).

¹⁹⁾ E. Wigner, Gött. Nachr. 375 (1929).

und dem Spin der einzelnen Elektronen nicht mehr zu vernachlässigen, und demzufolge enthält der 5^3P_1 -Zustand eine Singulett-Komponente²⁰⁾. Hierdurch kann das Auftreten der Interkombinationslinie (mit einer Oszillatorstärke $f = 0,0019^{21)}$ erklärt werden. Dementsprechend kann dem Übergang $5^3P_1 \rightarrow 5^1S_0$ auch ein Dipolmoment zugeordnet werden, das dann in die Größe β eingeht. Außerdem bleibt der Gesamtspin erhalten, wenn hauptsächlich die Singulett-Komponente des 5^3P_1 -Niveaus für die Stoßprozesse maßgeblich ist. Die Triplett-Komponente dürfte einen wesentlich kleineren Beitrag zu den Stoßquerschnitten liefern.

Die Stoßquerschnitte q sind nach Gl. (6) von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner abhängig. Unter Berücksichtigung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich für eine bestimmte Temperatur T der Mittelwert der Stoßquerschnitte

$$Q(T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} \int_0^\infty q(W) \sqrt{W} e^{-W/kT} dW \quad (7)$$

und die mittlere Stoßzahl

$$Z(T) = N_G \sqrt{\frac{8}{\pi \cdot M \cdot (kT)^3}} \int_0^\infty q(W) W e^{-W/kT} dW. \quad (8)$$

Dabei ist N_G die Zahl der Atome pro cm^3 im Grundzustand, M die reduzierte Masse der Stoßpartner und $W = \frac{1}{2} M v^2$ die Energie der Relativbewegung. Bei den Experimenten wird gewöhnlich der von $Q(T)$ etwas abweichende mittlere Querschnitt

$$\bar{Q}(T) = \frac{Z(T)}{N_G \bar{v}} \quad \text{mit} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (9)$$

bestimmt.

Aus den Abb. 2 und 3 geht hervor, wie bereits erwähnt wurde, daß die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die D -Zustände wesentlich größer sind als die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die F -Zustände, und zwar im allgemeinen um mehr als den Faktor 10. Den Übergängen von den D -Zuständen in den Grundzustand müssen Quadrupolmomente zugeordnet werden, den Übergängen von den F -Zuständen in den Grundzustand Oktupolmomente. Da die letzteren wesentlich kleiner sind als die ersteren, besitzt auch die Größe β in Gl. (6) entsprechend unterschiedliche Werte. Das wirkt sich dann auf die Stoßquerschnitte in der beobachteten Weise aus, wie der Gl. (6) (ohne Berücksichtigung des Faktors $f(x)$) zu entnehmen ist. Es ist möglich, daß x infolge der kleinen Werte von β bei den Stößen mit Übergängen in die F -Zustände solche Werte annimmt, bei denen die Funktion $f(x)$ etwa ihr Maximum hat. Denn es ist erstaunlich, daß für die betrachteten Stöße, bei denen Oktupolmomente eine Rolle spielen sollen, überhaupt so häufig im Vergleich zu den Stößen auftreten, für die Quadrupolmomente maßgeblich sein sollen.

Da den Übergängen von Termen mit noch höheren L -Quantenzahlen in den Grundterm Multipolmomente noch höherer Ordnung entsprechen und diese wiederum noch kleinere Werte besitzen, ist die Häufigkeit der Stöße, die zu

²⁰⁾ H. S. W. Massey u. E. H. S. Burhop, *Electronic and ionic impact phenomena*. Oxford 1952, S. 62.

²¹⁾ Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, I, 1, S. 266. Berlin 1950.

Übergängen in diese Zustände führen, wesentlich kleiner. Demnach sollten die Linien der betreffenden Serien nur mit äußerst geringer Intensität auftreten. Ihre Beobachtung wird noch dadurch erschwert, daß sie immer tiefer im infraroten Spektralbereich liegen. Bei der Aufnahme mit einer Agfa-Infrarotplatte 850 zur Erfassung der Cs-Resonanzlinien konnte keine der Linien der höheren Serien gefunden werden.

Daß die „Resonanzkurven“ für die Stöße mit Übergängen in F -Zustände flacher verlaufen als die für die Stöße mit Übergängen in D -Zustände, ist ebenfalls nach der Gl. (6) zu erwarten, da nach den vorhergehenden Erörterungen im ersten Fall $s = 4$ und im zweiten Fall $s = 6$ gesetzt werden muß.

Von den P -Termen führen Dipolübergänge in den Grundzustand. Außerdem sind für die Hauptserie die Oszillatorenstärken wenigstens teilweise gemessen worden und können durch eine geeignete Extrapolation auch für die höheren Serienglieder erhalten werden, so daß sich die entsprechenden Dipolmomente berechnen ließen. Dann wäre eine Entscheidung möglich, inwieweit die Gl. (6) die experimentellen Ergebnisse auch quantitativ richtig beschreibt. Wie aber schon in Abschnitt 3 erwähnt worden ist, war eine Auswertung der Hauptserie infolge des hohen Cs-Dampfdruckes und der dadurch bedingten Strahlungsdiffusion nicht möglich.

Mit Hilfe des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts läßt sich ableiten, daß

$$q(W, -\Delta E) = \frac{W + \Delta E}{W} q(W + \Delta E, +\Delta E) \quad (10)$$

ist²²⁾. Dabei ist $q(W, -\Delta E)$ der Querschnitt eines Stoßes, bei dem die Stoßpartner die Energie W der Relativbewegung besitzen und der Betrag $|\Delta E|$ von Anregungsenergie in kinetische Energie umgewandelt werden muß ($\Delta E < 0$) und entsprechend $q(W + \Delta E, +\Delta E)$ der Querschnitt eines Stoßes genau derselben Art, bei dem aber die Stoßpartner die Energie $W + \Delta E$ der Relativbewegung besitzen und gerade der Betrag $|\Delta E|$ von kinetischer Energie in Anregungsenergie umgewandelt werden muß ($\Delta E > 0$). Aus der Gl. (10) geht deutlich hervor, daß die Resonanzkurven $q(W = \text{const.}, \Delta E)$, wobei ΔE alle positiven und negativen Werte durchlaufen kann, asymmetrisch sind. Stets wird der Stoßquerschnitt für Werte von $\Delta E > 0$ in einem gewissen Bereich gleich Null sein, nämlich wo $W < \Delta E$ ist. Die Asymmetrie ist um so größer, je kleiner die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner ist. Die Stoßzahlen $Z(\Delta E)$ bei $T = \text{const.}$ liegen dann auf einer entsprechend asymmetrischen Kurve, was sich sehr deutlich zeigen muß, da die „thermischen Geschwindigkeiten“ ja verhältnismäßig niedrig sind. So beträgt die mittlere Energie der Relativbewegung bei 230°C nur $0,065 \text{ eV}$. Dementsprechend ist nur beispielsweise bei 82 von 100 Stößen zwischen Cs- und angeregten Cd-Atomen die erforderliche kinetische Energie vorhanden, so daß ein Übergang in den Cs $16 \text{ } ^3D_{3/2}$ -Zustand ($\Delta E = 0,020 \text{ eV}$) stattfinden kann; für den Übergang in das Cs $17 \text{ } ^2D_{3/2}$ -Niveau ($\Delta E = 0,030 \text{ eV}$) reicht die kinetische Energie nur bei 68 von 100 Stößen und für den Übergang in das Cs $18 \text{ } ^2D_{3/2}$ -Niveau ($\Delta E = 0,038 \text{ eV}$) nur bei 58 von 100 Stößen. Aber auch die Stöße, bei denen $|\Delta E| < W \lesssim |2 \Delta E|$ ist, besitzen insgesamt im Fall $\Delta E > 0$ noch erheblich kleinere Querschnitte als im Fall $\Delta E < 0$. Schließlich wird die Asymmetrie

²²⁾ P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Ann. Physik (5) 9, 579 (1931).

der aus den Meßergebnissen erhaltenen „Resonanzkurven“ $\bar{Q}_a(\Delta E)$ noch dadurch verstärkt — wenn auch nicht wesentlich —, daß die nach Gl. (6) in die Stoßquerschnitte eingehenden Größen β mit zunehmender Energie der Cs-Zustände kleiner werden, da die Quadrupol- bzw. Oktupolmomente mit wachsender Hauptquantenzahl der Ausgangszustände der betreffenden Übergänge abnehmen.

Schließlich muß noch auf die Stöße mit einer Übertragung der Anregungsenergie zwischen Cs-Atomen eingegangen werden, die in den Gln. (1) und (2) vernachlässigt worden sind. Damit sie mit den Emissionsprozessen in Konkurrenz treten können, muß die Stoßzahl etwa die Größe der reziproken Lebensdauer des Zustandes erreichen, in dem sich das vor dem Stoß angeregte Atom befunden hat. Es ist durchaus möglich, daß das bei den Untersuchungen für die Stöße mit Übergängen zwischen zwei Dublett-Niveaus oder anderen Niveaus mit einem geringen energetischen Abstand der Fall war; denn die Zahl der Cs-Atome pro cm^3 (im Grundzustand) war verhältnismäßig groß. Allerdings ist zu bedenken, daß für diese Stoßprozesse nicht eine Dipol-Quadrupol- bzw. Dipol-Oktupol-Wechselwirkung wie bei den Cd (5^3P_1)-Cs-Stößen, sondern eine Quadrupol-Quadrupol- bzw. Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung maßgeblich sein sollte, weshalb — besonders im letzten Fall — nach Gl. (6) nur sehr kleine Stoßquerschnitte zu erwarten wären.

Die Stöße mit Übergängen zwischen zwei Dublett-Zuständen ($|\Delta E| < W^{23}$) haben das Bestreben, eine Besetzung der Niveaus entsprechend den statistischen Gewichten zu erreichen. Die Stöße mit Übergängen zwischen Zuständen mit der gleichen Gesamtdrehimpulsquantenzahl müssen nach Gl. (10) eine Erhöhung der Besetzungszahlen der Terme niedriger Energie zur Folge haben. Das müßte sich in einer Verstärkung der Asymmetrie und einer Abflachung der beobachteten „Resonanzkurven“ ausgewirkt haben. Es ist möglich, daß ohne die zuletzt erörterten Cd-Cs-Stöße tiefere Minima zwischen 3,7338 und 3,8009 eV aufgetreten wären.

8. Zusammenfassung

Im Energiebereich $E \gtrsim 3,77$ eV sind die mittleren Querschnitte \bar{Q}_a der Stöße, bei denen Cd-Atome aus dem 5^3P_1 -Zustand in den Grundzustand und Cs-Atome aus dem Grundzustand in die Zustände a übergehen, den relativen Quantenströmen J_{ab} der beobachteten Linien ν_{ab} der 1. Nebenserie und der Bergmann-Serie proportional. Deshalb kann den graphischen Darstellungen, bei denen die relativen Quantenströme J_{ab} über der Energie der Ausgangszustände a aufgetragen sind, folgendes entnommen werden:

1. Die Stoßquerschnitte wachsen entsprechend der Franckschen Regel mit abnehmender Resonanzschärfe stark an. Die einzelnen „Resonanzkurven“ zeigen jedoch eine gewisse Asymmetrie; für $\Delta E > 0$, also in dem Fall, in dem kinetische Energie in Anregungsenergie umgewandelt werden muß, fallen sie steiler ab als für $\Delta E < 0$.

2. Die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in Dublett-Niveaus mit dem höheren statistischen Gewicht sind größer als die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die entsprechenden Dublett-Niveaus mit dem niedrigeren statistischen Gewicht.

²³) R. Seiwert, Ann. Physik (6) 18, 54 (1956) (s. bes. Abschn. 2).

3. Die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die F -Zustände sind wesentlich kleiner als die Querschnitte der Stöße mit Übergängen in die D -Zustände, und zwar um mehr als den Faktor 10. Außerdem verlaufen die „ F -Resonanzkurven“ flacher als die „ D -Resonanzkurven“.

Die qualitative Erklärung der Untersuchungsergebnisse ist mit Hilfe des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts und auf Grund einer Formel möglich, die Stueckelberg¹⁷⁾ für die Querschnitte unelastischer Stöße bei „thermischen Geschwindigkeiten“ der Stoßpartner abgeleitet hat.

Die Kurven $J(E)$ besitzen außer dem Maximum bei 3,8009 eV ($\text{Cd } 5^3P_1$) noch ein zweites bei 3,7338 eV ($\text{Cd } 5^3P_0$). Daraus ist zu schließen, daß bei Stößen zwischen angeregten und unangeregten Cd-Atomen Übergänge in den metastabilen Zustand stattgefunden haben.

Herrn Prof. Dr. R. Rompe danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1957.

Über den Einfluß der Konvektion auf einen Lichtbogen

Von H. Rother

Mit 8 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Krümmung, Bogenform und Stabilitätsbereich „konvektionsstabilisierter“, horizontal brennender Lichtbögen werden mit Hilfe der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung berechnet. Es wird gezeigt, daß die von Weizel¹⁾ durchgeführte Theorie dieser Erscheinungen fehlerhaft ist (unrichtige Bestimmung der Konstanten der Störungsrechnung) und im Widerspruch steht zu den experimentellen*) Befunden (Busz u. Schulz²⁾, sowie Westermann³⁾).

Hierdurch kann die, auch bei der Berechnung nicht wandstabilisierter Bögen bisher jeweils benutzte Voraussetzung, daß die Temperaturverteilung im Bogeninnern im wesentlichen durch Wärmeleitung bestimmt ist, und die Konvektion nur eine Korrektur in höherer Näherung bedingt, im allgemeinen nicht mehr als zutreffend angesehen werden.

Direkte Integration der konvektionsabhängigen Differentialgleichung mit Hilfe einer geeigneten Greenschen Funktion liefert eine gute Näherung für die Temperaturverteilung im Bogen. Praktische Formeln zur Bestimmung von Bogenform, Krümmung und Stabilität als Funktion der Entladungsparameter (Leistung bzw. Bogenradius, Elektrodenabstand, Konvektionsgeschwindigkeit, Druck, Randbedingungen usw.) werden angegeben. — Durch Berücksichtigung der variablen Neigung der Bogenachse wird die Theorie auf beliebig stark durchgekrümmte Bögen erweitert.

Die erhaltenen Beziehungen geben schon in erster Näherung die Ergebnisse von ²⁾ und ³⁾ sehr befriedigend wieder. — Der asymptotische Temperaturverlauf zeigt, daß man beim horizontal brennenden Bogen (wie auch beim vertikal brennenden, sofern eine radiale Komponente des Konvektionsstromes vor-

¹⁾ W. Weizel, Z. Physik **122**, 620 (1944) und W. Weizel u. R. Rompe, Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken, Leipzig 1949. Vgl. auch H. Maecker, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25**, 335 f. (1951).

²⁾ Eine von Winde und Kümmel [Abhdlg. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin Klasse f. Math., Phys. u. Tech. No 2 (1957)] versuchte halbempirische Erweiterung der Weizelschen Theorie enthält dieselbe unrichtige Voraussetzung. Der, durch geeignete Parameterwahl erhaltenen Übereinstimmung mit einigen experimentellen Ergebnissen von ³⁾ kommt deshalb keine physikalische Realität zu.

³⁾ G. Busz u. P. Schulz, Ann. Physik (6) **1**, 347 (1947).

⁴⁾ F. Westermann, Dipl.-Arbeit 1953 — unveröffentlicht.

handen ist, vgl. ⁴⁾) in einem bestimmten Bereich eine echte Stabilisierung durch Konvektion ohne typische Elektroden- oder Wandstabilisierung erhalten kann, nur daß bei einem gewissen Schwellenwert der relativen Krümmung ein steiler Anstieg der Bogenauslenkung einsetzt und der Bogen in diesem Bereich sehr empfindlich ist gegen geringe Änderungen der Entladungs- und Randbedingungen (scheinbare Existenz zweier „Zustandsformen“ ⁵⁾)).

Einleitung

Bei der Systematisierung der Bogentypen hat sich nach Weizel, Rompe und Thouret ⁶⁾ 7) besonders für Hg-Bögen die Einteilung in elektrodenstabilisierte, wandstabilisierte und konvektionsbestimmte Böden bewährt, ergänzt durch den von Finkelnburg ⁸⁾ vorgeschlagenen Sondertyp des eigenmagnetfeldbestimmten Bogens).

Die vorliegenden quantitativen Behandlungen aller dieser Bogentypen wurden bisher wegen der konvektionsbedingten mathematischen Schwierigkeiten (mit Ausnahme eines von Maecker i. c. durchgerechneten, mehr akademischen Beispiels eines eindimensionalen Falles) nur durchgeführt unter der Voraussetzung, daß die Konvektion auf die Verhältnisse im Bogeninnern gegenüber der Wärmeleitung keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Dies schien dadurch berechtigt zu sein, daß einmal der Anteil der Konvektion am Wärmetransport im Bogeninnern (im Gegensatz zur Umgebung des Bogens) i. a. gering ist gegenüber der Wärmeleitung.

Zum andern hatte Weizel ¹⁾ die konvektionsbedingte Krümmung horizontal brennender Bögen praktisch unter der Voraussetzung berechnet, daß die Temperaturverteilung im Bogenkern nur durch Wärmeleitung bestimmt wird, und die Ergebnisse seiner Theorie stimmten, wenn auch nur grob qualitativ, mit dem experimentellen Befund am Argonbogen überein.

Kürzlich durchgeführte Messungen am Kohlebogen ²⁾ in Luft ließen sich jedoch auch nicht mehr qualitativ nach der Weizelschen Formel für die Krümmung des Bogens verstehen und gaben Anlaß zu einer erneuten Prüfung der Rolle der Konvektion.

Es soll im folgenden eine Methode angegeben werden, die es grundsätzlich gestattet, die Konvektion mathematisch direkt zu berücksichtigen. Die Brauchbarkeit dieser Methode wird geprüft an Hand der experimentellen Ergebnisse über den Einfluß der Konvektion auf horizontal brennende Bögen.

Der konvektionsgestörte Bogen

Der Einfluß der Konvektion auf einen vertikal brennenden Bogen ist quantitativ schwierig zu erfassen; eine genaue Kenntnis des Strömungsfeldes wäre erforderlich. Auf Grund allgemeiner hydrodynamischer Sätze läßt sich nur schließen, daß die Konvektion einen asymptotischen Temperaturverlauf

⁴⁾ W. Hagenah, Z. Physik **128**, 279 (1950).

⁵⁾ B. Winde u. F. Westermann — unveröffentlicht.

⁶⁾ W. Weizel, Z. techn. Physik **24**, 90 (1943).

⁷⁾ R. Rompe, W. Thouret u. W. Weizel, Z. Physik **122**, 1 (1944).

⁸⁾ W. Finkelnburg, Naturwiss. **33**, 55 (1946).

$T \sim \frac{1}{r^\varepsilon}$ mit $\varepsilon > 0$ bedingt. Den Einfluß der Konvektion auf einen elektrodens-
stabilisierten horizontalen Bogen berechnete Weizel¹⁾ mit Hilfe der Elen-
baas-Hellerschen Gleichung an Hand des zylindrischen Kanalmodells²⁾.
Der Bogen sollte sich hiernach so stark durchkrümmen, daß die konvektions-
bedingte unsymmetrische Abkühlung in der Leitfähigkeitszone gerade kom-
pensiert wird von der unsymmetrischen Aufheizung durch die nach der Innen-
seite hin (genähert proportional der Bogenkrümmung) anwachsende elek-
trische Feldstärke.

Die Elenbaas-Hellersche Gleichung hat im stationären Fall die Gestalt

$$K \Delta T = -vC \frac{\partial T}{\partial x} - c b_e n_e \mathcal{E}_0^2 (1 - x/\varrho)^2 + S, \quad (1)$$

wenn wir die negative x -Achse in Richtung der Konvektionsgeschwindigkeit v
legen und die y -Achse senkrecht zur Bogenachse (Abb. 2). ϱ ist der Krüm-

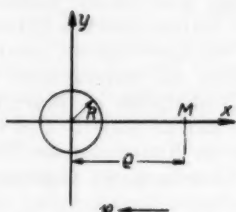


Abb. 1. Querschnitt senkrecht zur Bogenachse

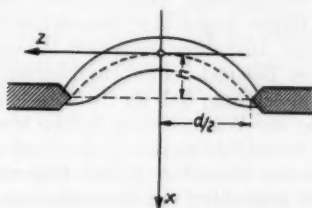


Abb. 2. Horizontalbrennen der Bogen

mungsradius des betrachteten Bogenelementes. \mathcal{E}_0 ist die elektrische Feld-
stärke in der Bogenmitte ($x = 0$), S die Strahlungsleistung, K das Wärme-
leitvermögen und C die spezifische Wärme.

(Die Temperaturabhängigkeit von K und C/s wird vernachlässigt — s =
Dichte.)

Mit dem Ansatz

$$T = T_0 - a(x^2 + y^2) + 0(r^3) \dots \quad (2)$$

erhält man in nullter Näherung als Bedingung dafür, daß ein stationärer Bogen
überhaupt möglich ist

$$2a v C x - 2c b_e n_e \mathcal{E}_0^2 x/\varrho = 0,$$

also

$$\frac{L_0}{\varrho} = v C a$$

(L_0 = Leistungsdichte in der Bogenmitte). Die Konstante a glaubt Weizel
aus der Halbwertsbreite der Temperatur (dem Bogenradius R) bestimmen zu
können. Dann wird

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{L_0} \frac{v C T_0}{2 R^2}.$$

¹⁾ Dieses Vorgehen wäre inkorrekt, wenn nicht eine direkte Stabilisierung des Bogens
durch Konvektion stattfindet.

Die Krümmung würde damit umgekehrt proportional der Leistung sein. Tatsächlich besteht keinerlei Zusammenhang zwischen a und R . (2) ist für $r = R$ vorwiegend durch die Glieder höherer Ordnung bestimmt. Durch Einsetzen von (2) in (1) erhält man statt dessen

$$a = \frac{L_0 - S_0}{4 K_0}$$

und es wird in nullter Näherung

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{v C}{4 K_0} \left(1 - \frac{S_0}{L_0} \right) \quad (3)$$

die Krümmung praktisch unabhängig von der Leistung, vor allem beim Kohlebogen, wo die Abstrahlung zu vernachlässigen ist. Messungen von Westermann³⁾ an Kohlebögen der Luft (Abb. 5) zeigen, daß ϱ , bei Vergrößerung der Leistung auf das 2,5fache, konstant bleibt (nur blieb dies bei der Auswertung dieser Messungen unbemerkt). Die experimentell erhaltene Druckabhängigkeit³⁾ wird von dieser Näherung nicht zutreffend wiedergegeben. Auch reicht die geringe Zunahme der relativen Strahlungsausbeute mit der Leistung nicht hin, um den von Busz und Schulz²⁾ beim Argonbogen gemessenen Gang von ϱ mit der Leistung im Unterschied zum Kohlebogen zu erklären, desgl. die Unterschiede zwischen freibrennenden und eingeschlossenen Bögen.

Wir lösen (1) mit Hilfe der Greenschen Funktion $G(x, y; x', y')$ der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial T}{\partial y^2} + \alpha \frac{\partial T}{\partial x} = -4\pi W(x, y). \quad (4)$$

Für die Krümmung des Bogens liefert (4) schon in erster Näherung mit $\alpha =$ konstant, abgesehen von den Randbedingungen, die strenge Lösung, in der nur noch der Radius R der Leitfähigkeitszone als Parameter enthalten ist. (R kann als empirische Konstante betrachtet oder aus den höheren Näherungen berechnet werden.)

Wir erhalten G aus der Integraldarstellung

$$G' = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i k_1 (x-x') + i k_2 (y-y')}}{k_1^2 + k_2^2 - i\alpha k_1} dk_1 dk_2 \quad (5)$$

durch Addition einer Lösung der homogenen Gleichung zur Erfüllung der Randbedingungen (z. B. $1 - e^{-\alpha x}$).

Aus (5) ergibt sich durch Integration über k_1 mit $\tilde{x} = x - x'$ und $\tilde{r} = \sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}$

$$\text{für } x > 0: G' = \frac{e^{-\alpha/2 x}}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\sqrt{\alpha^2/4 + k^2} \tilde{x} + i k \tilde{y}}}{\sqrt{\alpha^2/4 + k^2}} dk$$

und hieraus durch Substitution $\sqrt{\alpha^2/4 + k^2} = k + t$

$$G' = \frac{e^{-\alpha/2 x}}{4\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{\alpha^2}{8t} (\pm \tilde{x} - i \tilde{y}) - t/2 (\pm x + i y)} \frac{dt}{t} = \frac{e^{-\alpha/2 x}}{2\pi} \cdot K_0\left(\frac{\alpha}{2} \tilde{r}\right). \quad (6)$$

Die Größe $2/\alpha$, die in nullter Näherung gleich dem halben Krümmungsradius $\varrho/2$ des Bogens ist, entspricht physikalisch der Länge, auf der die Hälfte der

längs der positiven X-Achse durch Wärmeleitung vom Bogen ausströmende Energie bei konstantem Temperatur-Gradienten vom Konvektionsstrom verschluckt wird. — Den Temperaturverlauf gemäß (6) zeigt Abb. 3. (Vgl. hierzu auch H. Maecker l. c.)

$$\text{Für } (\alpha/2)\tilde{r} \ll 1 \text{ wird } G' \approx -\frac{e^{-\alpha/2x}}{2\pi} \cdot \ln(0,89(\alpha/2)\tilde{r}),$$

$$\text{für } (\alpha/2)\tilde{r} \gg 1 \text{ wird } G' \approx \frac{e^{-\alpha/2(r+\pi)}}{2\sqrt{\pi\alpha r}} \left(1 - \frac{1}{4\alpha r}\right).$$

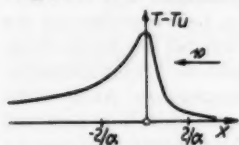
Der asymptotische Verlauf von G' und damit der Temperaturverlauf für große r zeigt, daß die Stabilisierung des Bogens allein durch die Konvektion geleistet wird. (Bei fehlender Konvektion ist $G \sim \ln r$.) Wir setzen (zur Erfüllung etwaiger Randbedingungen bei eingeschlossenen Bögen)

$$G = G' + c/\pi (1 - e^{-\alpha(x-\pi)}).$$

Ein Bogen brennt stationär, wenn die Krümmung so groß geworden ist, daß

$$\int G(r, r') W(r') dr'$$

Abb. 3. Temperaturverlauf im konvektionsgestörten Bogen (Schnitt durch die Bogenachse)



bei $r = 0$ ein Maximum annimmt. Integration ergibt für $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{r=0} = 0$ nach (1) die Bedingung:

$$\alpha/2 (L_0 - S_0) \left(\ln \frac{2}{0,89 \alpha R} - \gamma/2 - C \right) - 2 L_0/q = 0. \quad (7)$$

Für den Krümmungsradius des Bogens folgt aus (7) die Beziehung:

$$\frac{1}{q} = \frac{vC}{4K} (1 - \beta) \left\{ \ln \frac{2,24 \cdot K}{vCR} - \frac{\gamma}{2} - C \right\}. \quad (I)$$

$\beta = \frac{S_0}{L_0}$ = relative Strahlungsausbeute; R = Radius der Leitfähigkeitszone¹⁰⁾; γ liegt je nach der Temperaturabhängigkeit von α zwischen 1 und 2 (für $\alpha = \text{const}$ ist $\gamma = 1$). Die Abhängigkeit von der Leistung L wird mit $R \sim L^{\epsilon}$:

$$1/q = (1 - \beta) [A - B \ln L], \quad (I')$$

wobei ϵ und mithin B stark abhängig sind von Gasart und Druck. (Für Kohlebögen in Luft ist $\epsilon = 0$.)

Die Abhängigkeit vom Druck wird wegen $v \sim p$, $C \sim p$

$$1/q = p^2 (1 - \beta) [C - \alpha/2 \ln p]. \quad (I'')$$

Abb. 4 zeigt die Druckabhängigkeit bei Kohlebögen in Luft³⁾. Es ist $\frac{1}{q \cdot p^2}$ über $\log p$ aufgetragen. Da hier der empirische Radius R nicht eingeht, bilden

¹⁰⁾ R ist durch die Bedingung

$$\lim_{r \rightarrow 0} \int j(r') \mathcal{E}(r') G(r, r') dr' = j(r) \mathcal{E}(r) \int_0^R G(r, r') dr'$$

definiert.

diese Meßpunkte einen sehr schlüssigen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Theorie. (Man entnimmt der Kurve $1/\alpha = 3 \text{ mm}$, $R = 0,7 \text{ mm}$ bei 1 Atm.). Die Abhängigkeit vom Abstand δ der Wandung:

$$\frac{1}{\varrho} \sim v(\delta) [1 - F e^{-\alpha \delta} - G \ln R(\delta)], \quad (I''')$$

wo F i. a. klein.

Die Änderung von β darf in manchen Fällen vernachlässigt werden (Kohlebogen).

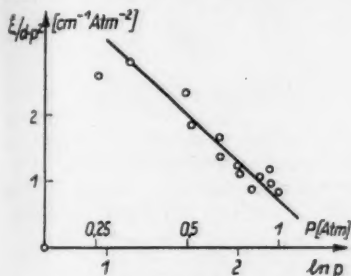


Abb. 4. Druckabhängigkeit der Krümmung beim Kohlebogen in Luft (○ Meßpunkte nach Westermann²⁾)

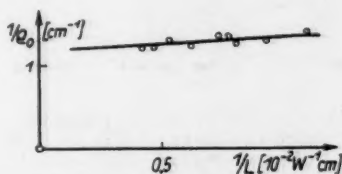


Abb. 5. Abhängigkeit der Krümmung $1/\rho_0$ von der Leistung L beim freilebenden Kohlebogen in Luft ($d = \text{const}$) (Nach Weizel sollte $1/\rho_0 \sim 1/L$ sein)

Berechnung der Bogenform

Wir legen ein Koordinatensystem (x, z) in die Mitte des Bogens mit der z -Achse parallel zur Bogenachse (Abb. 2). Dann wird nach (I) mit $v = v_n =$

$$v_x \cos \varphi \quad (\text{und } x' = \frac{dx}{dz})$$

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{x''}{(1 + x'^2)^{3/2}} = K \cos \varphi = \frac{K}{(1 + x'^2)^{1/2}} \quad (8)$$

Solange die Bogenmitte noch hinreichend weit von der Gefäßwandung entfernt ist und an den Elektroden $\cos \varphi \gtrsim 0,3$, kann in guter Näherung $K = \text{const}$ gesetzt werden. Mit

$$1/\varrho_0 = \left[\frac{x''}{(1 + x'^2)^{3/2}} \right]_{z=0}$$

erhalten wir $x' = \text{tg } z/\varrho_0$ und hieraus für die Auslenkung h des Bogens

$$h = -\varrho_0 \ln \cos d/2\varrho_0 \quad \left(d/2\varrho_0 < \frac{\pi}{2} \right) \quad (9)$$

und die Bogenlänge l :

$$l = \int_{-\alpha/2}^{+\alpha/2} \sqrt{1 + x'^2} dz = \varrho_0 \ln \frac{1 + \sin d/2\varrho_0}{1 - \sin \alpha/2\varrho_0} \quad (10)$$

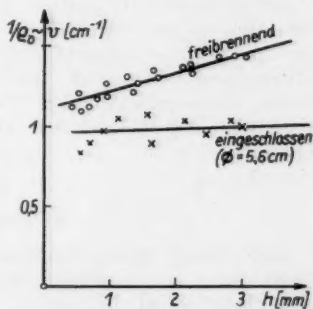


Abb. 6. Abhängigkeit der Konvektionsgeschwindigkeit v von der Auslenkung h beim Kohlebogen in Luft

Abb. 7a zeigt Bogenformen dieser Art für verschiedene Werte von $\xi = d/2 \varrho_0$. Den Einfluß des Elektrodenabstandes auf die Bogenform ($\varrho_0 = \text{const}$) veranschaulicht Abb. 7b.

Für $\xi \leq 1,3$, dürften die experimentellen Bogenformen den in Abb. 7a und b gezeigten Typen sehr nahe kommen.

Für die Stabilität des Bogens folgt aus $\xi = f(A, \xi)$ die Bedingung:

$$1 - \frac{\partial f}{\partial \xi} \geq 0. \quad (11)$$

Wenn (I') gilt, so erhalten wir statt des inkorrekten Weizelschen Kriteriums

$$\left(1 - \xi/l \frac{dl}{d\xi} \geq 0\right)$$

$$\text{die Bedingung } 1 - \frac{1}{l} \frac{dl}{d\xi} \geq 0.$$



Abb. 7. a) Bogenformen bei konstantem Elektrodenabstand $\xi = 0,25; 0,75; 1,25; 1,5$. b) Bogenformen für konstante Krümmung $1/\varrho_0$ bei verschiedenen Elektrodenabständen

Bei freibrennenden Bögen nimmt i. a. die Konvektionsgeschwindigkeit mit der Bogenhöhe zu (Abb. 6), so daß wir aus $\xi = (1 + \gamma h(\xi) \xi \cdot f(A, l(\xi)))$ die allgemeinere Bedingung $1 - \gamma \xi \frac{\partial h}{\partial \xi} - \frac{1}{l} \frac{dl}{d\xi} \geq 0$

erhalten. Diese differentielle Bedingung gilt natürlich nur für stetige Parameteränderungen. Bei Turbulenzeffekten z. B. werden nur kleinere Werte ξ_{krit} zu realisieren sein.

a) Freibrennender Bogen

Wenn ξ ansteigt, ist durch verstärkte Konvektion in den steiler ansteigenden Bereichen der Bogensäule in der Nähe der Elektroden eine Aufrichtung dieser Teile gegen die Vertikale zu erwarten. Die Konvektionsgeschwindigkeit nimmt im ganzen Bogenbereich (genähert linear) mit der Auslenkung h zu (vgl. Abb. 6). Sie nimmt aber von der Mitte zum Rande zu, so daß der Bogen auch im größeren Abstand von der Mitte noch stark gekrümmt ist. Da kein entgegengesetzter Einfluß [siehe b)] vorhanden ist und außerdem Turbulenzeffekte auftreten, sollte sich ξ_{krit} beim freibrennenden Bogen nach kleineren Werten hin verschieben. Aus Abb. 5 und 6 berechnet sich $\xi_{\text{krit}} \approx 1,1$. Beobachtet wurden nur³⁾ Bögen mit $\xi \leq 0,9$. (Für diesen Bogen war $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}$; v im Bogenkern $\geq 10^3 \text{ cm sec}^{-1}$.)

b) Eingeschlossene Bogen

Bei eingeschlossenen Bögen ist gleichfalls eine Aufrichtung der vertikalen Säulenstücke zu erwarten. Die Konvektionsgeschwindigkeit in der Bogenmitte nimmt jedoch nicht zu mit wachsender Auslenkung wie beim freibrennenden Bogen, sondern ab, bei genügender Annäherung an die Wandung (sofern Bogenradius hinreichend klein gegen Elektrodenabstand).

Sobald $h > h_{\text{krit}}$, kann nur der Einfluß der Wand auf das Strömungsfeld den Bogen stationär halten. h und damit ξ werden sich mit abnehmender Leistung nur noch sehr viel weniger verändern als bei Gültigkeit von (I'), vgl. Abb. 8a und b. Die Meßpunkte sind der Arbeit von Busz und Schulz²⁾ entnommen. Aus den Abb. 8a und b ergibt sich nach (11) $\xi_{\text{krit}} = 1,47$. Die

Meßpunkte liegen für $\xi < 1,47$ sehr genau auf der theoretischen Kurve. Für $h > h_{\text{krit}}$ sollte der Bogen ohne Wandung instabil werden. Der Einfluß der Wandung auf die Konvektionsgeschwindigkeit stabilisiert offenbar den Bogen auch dann noch. ξ hängt nur noch viel schwächer (scharfes Umknicken) von der Leistung ab. Da das Strömungsproblem stark von den speziellen Bedin-

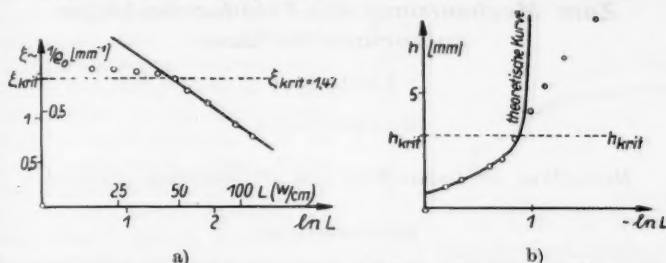


Abb. 8. a) Abhängigkeit der Krümmung von der Leistung beim Argonbogen [o Meßpunkte nach Busz u. Schulz²⁾], ausgezogen die theoretische Gerade]. b) h über $-\ln L$ für den Argonbogen (ausgezogen die theoretische Kurve)

gungen abhängt, verzichten wir auf eine quantitative Realisierung der experimentellen Kurve oberhalb $\xi = 1,47$. (Man erhält für den Argonbogen $1/\alpha = 0,8$ mm, $R \approx 0,2$ mm für $d = 4$ mm). Die Bogenform sollte für $\xi \rightarrow \frac{\pi}{2}$ von den zugehörigen Typen der Abb. 7 abweichen und immer mehr einem Rundbogen in romanischem Stil ähnlich sehen. Das von Winde und Westermann l. c. beobachtete Auswandern des Kathodenansatzes sollte gleichfalls nur dann auftreten, wenn durch die Nähe der oberen Wandung keine Gleichgewichts-krümmung an den Elektroden mehr möglich ist.

Zusammenfassung

Es wurde das nach der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung zu erwartende Verhalten horizontal brennender Lichtbögen untersucht. Alle bekannten stationären Bögen dieser Art können einheitlich durch die erhaltenen Beziehungen beschrieben werden. Die experimentell gemessene Abhängigkeit der Krümmung von Druck und Leistung bei Kohlebögen in Luft und bei Argonbögen stimmt innerhalb der Genauigkeit der experimentellen Daten mit der Theorie gut überein, während die bisherige Weizelsche Theorie weder Leistungs- und Druckabhängigkeit richtig wiedergab noch die von Schulz und Busz²⁾ sowie Winde und Westermann³⁾ beobachteten hohen ξ -Werte (bis 1,5) zu erklären vermochte. Eine Berücksichtigung der Konvektion als „kleine Störung“ genügt i. a. nicht, um die Verhältnisse im Bogeninnern adäquat zu beschreiben.

Herrn Westermann bin ich zu Dank verpflichtet für die Mitteilung der Unterlagen seiner Diplomarbeit.

Berlin, Institut für Strahlungsquellen der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1957.

Zum Mechanismus des Felddurchschlages komprimierter Gase

Von G. List

Mit 3 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Extrem lange, statistisch verteilte Verzögerungszeiten beim Durchschlag komprimierter Gase werden verständlich, wenn für die erste Phase der Entwicklung einer selbständigen Entladung ein Mechanismus angenommen wird, der ähnlich dem Townsendschen Mechanismus durch Lawinenverstärkung und Rückwirkungsprozesse an der Kathode zu beschreiben ist, und der durch Feldemissionselektronen aufrecht erhalten wird. Die Wahrscheinlichkeit für die Entwicklung dieser ersten Phase wird durch die zeitliche Verteilung der Emission der Feldelektronen bestimmt.

Einleitung

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit^{1) 2)} wurde über die Beobachtung extrem langer statistischer Verzögerungszeiten beim elektrischen Durchschlag von komprimiertem Stickstoff berichtet (Abb. 1).

Wenn bei hohem Gasdruck die Durchschlagfeldstärke einige 10^5 V/cm erreicht, treten Abweichungen vom Paschen-Gesetz auf, und die statische Durchschlagsspannung nimmt nur noch wenig mit steigendem Druck zu (Abb. 2). Diese Abweichungen werden allgemein auf den Einfluß einer von der Feldstärke abhängenden Kaltelektronenemission aus der Kathode auf den Mechanismus der Entwicklung einer selbständigen Entladung zurückgeführt (Felddurchschlag).

Nach Untersuchungen von L. I. Jones und Mitarbeitern^{3) 4)} können bei einer Feldstärke der Größen-

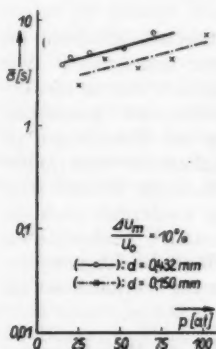


Abb. 1. Mittlere statistische Verzögerungszeit $\bar{\sigma}$ bei 10% Überspannung im Gebiet der Abweichungen vom Paschen-Gesetz (aus „I“ entnommen)

¹⁾ G. List, Ann. Physik **19**, 283 (1957).

²⁾ Im folgenden mit „I“ bezeichnet.

³⁾ F. L. I. Jones, Proc. phys. Soc. B **62**, 366 (1949); Nature **157**, 298, 371 (1946); F. L. I. Jones, E. T. de la Perelle u. C. G. Morgan, Compt. rend. **232**, 571 (1951).

⁴⁾ F. L. I. Jones, Rep. on Progr. in Phys. **XVI**, 229 (1953); F. L. I. Jones u. C. G. Morgan, Phys. Rev. (2) **82**, 970 (1951); F. L. I. Jones u. E. T. de la Perelle, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 267 (1953).

ordnung 10^5 V/cm in Luftfunkenstrecken $n_0 = 10^4$ bis 10^6 Feldelektronen pro Sekunde emittiert werden. Diese starke Emission läßt zunächst eine sehr kleine mittlere statistische Verzögerungszeit erwarten, wenn man als einzige Ursache hierfür die Wartezeit bis zur Auslösung eines Primärelektrons annimmt, und für den Aufbauprozeß selbst eine konstante Aufbauzeit, die vom Aufbaumechanismus und der Überspannung über der statischen Durchschlagsspannung bestimmt wird. Diese Annahme ist bei nicht zu kurzen Funkenstrecken und bei einem Druck von etwa 1 at gerechtfertigt, wenn bei großer Überspannung jedes freigezeichnete Primärelektron beim Durchgang durch das Gas eine so starke Verstärkung erfährt, daß ein Kanaldurchschlag eingeleitet wird. Bei niedrigen Drucken und kleiner Überspannung wird die Entladung selbständig, indem die Anzahl der Lawinen des unselfständigen Stromes durch Rückwirkungsprozesse an der Kathode in mehreren Lawinengenerationen vermehrt wird, bis sie eine kritische Größe erreicht (Townsend-Aufbau). Die Streuung der Lawinenverstärkung im Gas und der Rückwirkungsprozesse an der Kathode bewirken, daß die Primärelektronen nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum Aufbau eines Durchschlages führen, d. h. der Aufbau der Entladung ist selbst mit einer statistischen Verzögerung verbunden.

Wenn im Gebiet der Abweichungen vom Paschen-Gesetz statistische Verzögerungen auftreten, die groß gegen die mittlere Wartezeit sind, so muß auch hier der Aufbau der Entladung selbst, ausgelöst durch die Emission von Feldelektronen, einen Wahrscheinlichkeitswert besitzen, und es muß ein Mechanismus wirksam sein, der nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit zum Durchschlag führt.

Die Abweichungen vom Paschen-Gesetz treten unter solchen Bedingungen auf, bei denen die Elektronenvermehrung durch Ionisation im Gas sehr klein ist. Der Kanalmechanismus versagt dann, da eine einzige Lawine nicht die erforderliche kritische Verstärkung erreichen kann, und der Townsend-Mechanismus versagt, da er einen Rückwirkungskoeffizienten erfordert, der mit gemessenen Werten nicht zu vereinbaren ist. Boyle und Kisliuk⁵⁾ haben einen Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die Feldelektronen eine kleine Anzahl positiver Ionen vor der Kathode erzeugen, deren positive Raumladung zu einer Verzerrung des Feldes führt, durch die die Emission der Feldelektronen weiter verstärkt wird, bis bei einer hinreichenden Stromstärke die Spannung an den Elektroden zusammenbricht.

Da dieser Mechanismus allein die langen statistischen Verzögerungszeiten nicht zu erklären vermag, wird im folgenden der Versuch unternommen, einen Aufbau zu beschreiben, während dessen erster Phase ein Mechanismus wirksam ist, der ähnlich dem Townsendschen Mechanismus durch Lawinen-

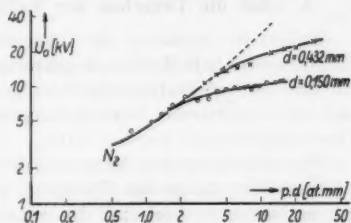


Abb. 2. Statische Durchschlagsspannung U_0 in Abhängigkeit von $p \cdot d$ — Paschen-Darstellung — (aus „I“ entnommen)

⁵⁾ W. S. Boyle u. P. Kisliuk, Physic. Rev. (2) **97**, 255 (1955).

verstärkung und Rückwirkungsprozesse zu beschreiben ist, und der durch die Feldemissionselektronen aufrecht erhalten wird. Erst die hierdurch bewirkte Stromverstärkung führt zu einer den Durchschlag erzwingenden Feldverzerrung.

I. Über die Ursachen der Verzögerungszeit beim Townsend-Aufbau

Indem wir zunächst die Ursachen für die Existenz einer Verzögerungszeit beim Townsend-Aufbau beschreiben, gewinnen wir eine Definitionsgleichung für die mittlere statistische Verzögerungszeit, deren sinngemäße Abwandlung auf die statistische Verzögerungszeit beim Felddurchschlag komprimierter Gase angewendet werden kann.

Wir definieren den Zeitpunkt des Durchschlages durch die Festlegung einer Stromstärke, die in der Funkenstrecke erreicht sein soll, und die groß genug ist, um sicher zu sein, daß die Spannung an den Elektroden zusammenbricht. Vom Zeitpunkt, da die Elektrodenspannung größer als die statische Durchschlagsspannung ist, bis zum Zeitpunkt, da die Stromstärke die festgesetzte Größe erreicht, müssen in der Funkenstrecke folgende Vorgänge ablaufen:

1. Durch Einwirkung von außen (kurzwellige elektromagnetische Strahlung oder radioaktive Strahlung) oder durch thermische Emission oder Feldemission an der Kathode oder im Gasraum davor müssen freie Elektronen erzeugt werden.

2. Mindestens eines dieser Primärelektronen muß im Feld eine genügend große Energie aufnehmen, um durch Stoß mit Gasmolekülen zum Ursprung einer Elektronenlawine zu werden.

3. Diese Elektronenlawine muß zu einer solchen Größe anwachsen, daß ihre Rückwirkungsprodukte (positive Ionen, Lichtquanten, metastabil angeregte Atome) mindestens ein neues, zur Lawinenbildung befähigtes Primärelektron an der Kathode erzeugen.

4. Die Rückwirkungsprozesse müssen zu einer ununterbrochenen Folge von Lawinen führen, ohne daß weitere Elektronen durch äußere Einwirkung bzw. thermische Emission oder Feldemission an der Kathode befreit werden.

5. Die Ionisierung im Gas und die Rückwirkung an der Kathode muß weiter begünstigt werden, so daß eine durch die festgesetzte Stromstärke bestimmte kritische Lawinenzahl überschritten wird, sei es infolge einer Überspannung oder einer Raumladung vor der Kathode.

Diese Prozesse haben entweder einen statistischen Wahrscheinlichkeitswert und bedingen daher eine statistische Verzögerungszeit, oder sie erfordern eine konstante Mindestdauer, die von den gegebenen Verhältnissen (Druck, Elektrodenabstand, Überspannung) abhängt. Die kleinste konstante Verzögerung nennen wir „Aufbauzeit“ und bezeichnen sie mit t_A . Alle durch statistische Prozesse bedingten Verzögerungen fassen wir in einer „statistischen Verzögerungszeit“ zusammen und bezeichnen sie mit σ . Die effektive Verzögerungszeit ist also

$$t_v = \sigma + t_A. \quad (1)$$

Ist $\bar{\sigma}$ der arithmetische Mittelwert aller unter gleichen Verhältnissen beobachteten statistischen Verzögerungszeiten, so hängt sein Wert außer von der statistischen Verteilung der Erzeugung eines Primärelektrons von allen mit der Entwicklung der selbständigen Entladung verbundenen Prozesse ab, die

einen statistischen Wahrscheinlichkeitswert besitzen. Ist n_0 die Anzahl der pro Sekunde an der Kathode gebildeten Primärelektronen, w_1 die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese zur Ausbildung einer Lawine geeignet sind und w_2 die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, daß sie auch wirklich zum Durchschlag führen, dann ist

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{n_0 w_1 w_2} \quad (2)$$

Unter alleiniger Berücksichtigung der Streuung der Rückwirkungsprozesse haben Braunbeck⁶⁾ und Hertz⁷⁾ die Wahrscheinlichkeit w_2 berechnet. Wijsman⁸⁾ und Legler⁹⁾ berücksichtigten außerdem die Streuung der Lawinengröße.

Wir haben in „I“ unter der Voraussetzung $\bar{\sigma} \gg 1/n_0$ eine Verteilung der statistischen Verzögerungszeiten für beliebigen Spannungsverlauf an den Elektroden abgeleitet, indem wir von der von v. Laue¹⁰⁾ geforderten Verteilung für konstante Elektrodenspannung ausgingen. Dies war möglich, wenn ein funktionaler Zusammenhang zwischen der mittleren statistischen Verzögerungszeit und der Überspannung bekannt ist. Kürzlich wurden zwei Arbeiten von Feldt und Raether¹¹⁾ und Legler¹²⁾ veröffentlicht, nach denen die Statistik des Aufbauprozesses einer Townsend-Entladung bei großem Primärstrom eine Abweichung von der Laue-Statistik zeigt, derart, daß die langen Verzögerungszeiten seltener auftreten, als nach v. Laue zu erwarten ist. Die von uns angenommene reziproke Proportionalität zwischen der mittleren statistischen Verzögerungszeit und der Überspannung ermöglichte es in befriedigender Weise, die bei ansteigender Spannung gemessenen Verteilungen in Laue-Verteilungen zu überführen. Es wird sich aber immer eine Funktion finden lassen, durch die eine beliebige Verteilung in eine Laue-Verteilung umgerechnet werden kann, unabhängig davon, ob diese auch wirklich den physikalischen Verhältnissen gerecht wird. Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß auch im Gebiet der Abweichungen vom Paschen-Gesetz eine statistische Verzögerungszeit existiert, und daß diese groß gegen die statistische Wartezeit ist.

II. Zur statistischen Verzögerungszeit beim Felddurchschlag

Die Untersuchungen der Kaltelektronenemission im Vordurchschlagsstadium in Luft zwischen Nickelelektroden von L. I. Jones, de la Perelle und Morgan³⁾ zeigen, daß bei Feldstärken der Größenordnung 10^5 V/cm Emissionsströme von 10^4 bis 10^5 Elektronen pro Sekunde auftreten können. Nach Fowler und Nordheim¹³⁾ sind für die Erzeugung einer solchen Emission aus Nickelkathoden (Austrittsarbeit = 4,5 eV) Feldstärken von $\sim 10^7$ V/cm erforderlich. Jones und Morgan⁴⁾ nehmen zur Erklärung ihrer Beobachtung an, daß das makroskopische Feld an einzelnen Punkten der Kathode um den Faktor 10 infolge von Irregularitäten der Oberfläche verstärkt wird, und daß

⁶⁾ W. Braunbeck, Z. Physik **39**, 6 (1926).

⁷⁾ G. Hertz, Z. Physik **106**, 102 (1937).

⁸⁾ R. A. Wijsman, Physic. Rev. **75**, 833 (1949).

⁹⁾ W. Legler, Z. Physik **140**, 221 (1955).

¹⁰⁾ M. v. Laue, Ann. Physik **76**, 261 (1925).

¹¹⁾ W. Feldt u. H. Raether, Ann. Physik (6) **18**, 370 (1956).

¹²⁾ W. Legler, Ann. Physik (6) **18**, 374 (1956).

¹³⁾ R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London A **119**, 173 (1928).

die Austrittsarbeit auf 0,1–0,5 eV durch Bildung von Oxydschichten gesenkt wird. Die emittierenden Zonen werden auf $\sim 10^{-14}$ cm² in Übereinstimmung mit der Größenordnung des Atomquerschnitts geschätzt. Außerdem haben Jones und de la Perelle³⁾ aus der mittleren statistischen Verzögerungszeit bei Stoßuntersuchungen mit großer Überspannung (50–90%) unter der Voraussetzung, daß dann jedes emittierte Elektron zum Durchschlag führt, eine Kaltelektrodenemission aus Nickel und Wolfram von 10^5 bis 10^6 Elektronen bei $E \sim 10^5$ V/cm ermittelt. Dieser Wert war jedoch stark vom Zustand der Oberflächen abhängig, und bei hochglanzpolierten Elektroden wurde eine Abnahme bis auf Null Emissionen nach vorherigem Befunken der Kathode mit Schwachstromfunken festgestellt. Auch aus diesen Experimenten werden die gleichen Folgerungen hinsichtlich der örtlichen Feldvermehrung, der Absenkung der Austrittsarbeit und der Größe des Emissionszentrums gezogen. Bei dieser Abschätzung wird vorausgesetzt, daß auf der gesamten Kathodenoberfläche von etwa 1 cm² der Größenordnung nach nur eine Emissionsquelle wirksam ist. Die Stoßuntersuchungen würden jedoch zum selben Ergebnis führen, wenn der gleiche Elektronenstrom aus einer Vielzahl von Emissionszentren, verteilt über die Kathodenoberfläche, fließt.

Welche Annahmen auch über die maximale örtliche Feldvermehrung, die Erniedrigung der Austrittsarbeit und die Anzahl und Größe der Emissionszentren gemacht werden, eine zuverlässige Abschätzung des Emissionsstromes mit Hilfe der Fowler-Nordheim-Gleichung ist gegenwärtig kaum möglich. Wir wollen jedoch annehmen, daß Elektronen, die außerhalb eines Emissionsgebietes von 10^{-3} cm², entsprechend der Größe eines Lawinenquerschnittes, emittiert werden, zu voneinander unabhängigen Lawinen führen sollen, wobei es gleichgültig ist, ob innerhalb eines Gebietes ein Emissionszentrum von 10^{-14} cm² oder mehrere geringere Ergiebigkeit oder, wie sonst bei Hochglanzflächen üblich, Emissionszentren von 10^{-5} cm² angenommen werden.

Wenn z die Anzahl der so begrenzten Emissionsgebiete gleicher Ergiebigkeit auf der gesamten Kathodenoberfläche und n_0 die Anzahl der emittierten Elektronen aus einem Gebiet ist, dann gilt für die mittlere statistische Verzögerungszeit in sinngemäßer Abwandlung der Gl. (2):

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{z n_0 w_1 w_2} = \frac{1}{z n_a w_2} \quad (3)$$

$n_a = n_0 w_1$ ist danach die Anzahl der für den Entladungsaufbau „aktiven“ Elektronen, und mit w_1 ist die Rückdiffusion, Rekombination und Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Feldelektronen berücksichtigt.

III. Die Ausbildung von Lawinenketten beim Felddurchschlag

Während bei kleinem Druck die Entwicklung einer selbständigen Entladung durch die starke Lawinenverstärkung im Gas bewirkt wird, und der Primärstrom in erster Näherung nur als Anfangsbedingung bewertet werden kann, ist bei großen Drucken die Lawinenverstärkung gering, und die Feldelektronen spielen für die Entwicklung der Entladung die vorherrschende Rolle. Bezeichnen wir wie üblich mit d den Elektrodenabstand, mit α den Ionisierungskoeffizienten im Gas, mit γ den Rückwirkungskoeffizienten an der Kathode und mit $\mu = \gamma(e^{\alpha d} - 1)$ den Ionisierungsanstieg. Wenn dann also bei kleinem Druck zur Zeit T_0 (Zeitpunkt, an dem die statische Durchschlagsspannung U_0

erreicht ist) n_a aktive Primärelektronen an der Kathode starten, die zu n_a Lawinen mit je e^{x_d} Elektronen und zusammen $n_a \gamma (e^{x_d} - 1) = n_a \mu$ Rückwirkungselektronen Anlaß geben, die wieder zu neuen Lawinen anwachsen, dann starten bei einer nichtabreißenden Kette in der k -Generation im Mittel $n_a \mu^{k-1}$ Lawinen¹⁴), wobei die während dieser Zeit zusätzlich ausgelösten Primärelektronen praktisch keine Rolle spielen.

Anders liegen die Verhältnisse bei hohen Drucken: Wir sehen zunächst von Feldverzerrungen und dadurch bewirkte Ionisierungsbegünstigung ab und betrachten die Einleitung einer Entladung in der Nähe der erniedrigten Durchschlagsspannung ($U > U_0$; $\mu < 1$).

In der Zeit T_0 bis $T_0 + \tau$ mögen in einem Emissionsgebiet (10^{-3} cm^2) $n_a \tau$ aktive Elektronen starten, die beim Durchgang durch die Funkenstrecke auf $n_a \cdot \tau \cdot e^{x_d}$ Elektronen verstärkt werden. Sie hinterlassen $n_a \tau (e^{x_d} - 1)$ positive Ionen. Wenn τ gerade die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lawinen ist, dann starten in der zweiten Generation $n_a \tau + n_a \tau \gamma (e^{x_d} - 1)$ Lawinen, die auf insgesamt $n_a \tau e^{x_d} [1 + \gamma (e^{x_d} - 1)] = n_a \tau e^{x_d} (1 + \mu)$ Elektronen verstärkt werden. Wenn die Feldelektronenemission so stark ist, daß die Kette nicht abreißt, dann werden im Mittel in der k -Generation insgesamt

$$N_- = n_a \tau e^{x_d} \sum_{l=0}^{k-1} \mu^l \quad (4)$$

Elektronen und

$$N_+ = n_a \tau (e^{x_d} - 1) \sum_{l=0}^{k-1} \mu^l \quad (5)$$

positive Ionen erzeugt. Wenn $\mu \neq 1$, ist

$$\sum_{l=0}^{k-1} \mu^l = \frac{1 - \mu^k}{1 - \mu}$$

und

$$N_- = n_a \tau e^{x_d} \frac{1 - \mu^k}{1 - \mu} \quad (6)$$

$$N_+ = n_a \tau (e^{x_d} - 1) \frac{1 - \mu^k}{1 - \mu} \quad (7)$$

Für $\mu < 1$ konvergiert die Summe mit k gegen $\frac{1}{1 - \mu}$, so daß bei einer nicht abreißenden Kette sich einander ablösender Lawinen der Teilchenstrom einem maximalen Wert

$$N_{-\infty} = n_a \tau e^{x_d} \frac{1}{1 - \mu} \quad (8)$$

bzw.

$$N_{+\infty} = n_a \tau (e^{x_d} - 1) \frac{1}{1 - \mu} \quad (9)$$

zustrebt.

Wenn also im Sinne eines Townsend-Aufbaues bei hohen Drucken in Nähe der erniedrigten statischen Durchschlagsspannung $\mu < 1$ ist, so ist bei

¹⁴) Legler⁹⁾ hat eine genauere Berechnung der Lawinenzahl bei Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Lawinengröße und der Anzahl der Rückwirkungsprozesse durchgeführt, die für $n_a = 1$ zu einem um den Faktor $\mu/(\mu - 1)$ größeren Wert führt, während für $n_a > 1$ mit Mittelwerten gerechnet werden darf.

einer genügend starken Feldemission dennoch eine Lawinenkette möglich, die eine Verstärkung des Teilchenstromes der Ladungsträger herbeiführt. Wenn weiter der hierdurch erreichbare maximale Strom und insbesondere der positive Ionenstrom so groß wird, daß durch Feldverzerrung die Ionisierungsausbeute im Gas und an der Kathode ansteigt, wächst μ gegen 1, und die Entladung wird schließlich unabhängig vom Feldemissionsstrom. Mit anderen Worten: Die statische Durchschlagsspannung, definiert als kleinste mögliche Durchschlagsspannung, ist im Gebiet der Abweichungen vom Paschen-Gesetz gleich derjenigen Spannung, bei der ein Feldelektronenstrom durch Lawinenverstärkung und Rückwirkungsprozesse eine maximale Verstärkung erreicht, die im Zusammenwirken mit dem positiven Ionenstrom zu einer solchen Verzerrung des Feldes führt, daß ein weiterer schnellerer Stromanstieg eintritt. Eine Vereinfachung liegt bei dieser Betrachtung darin, daß während der Zeit des ersten Stromanstieges das Feld als unverändert angenommen wird. Genauer müßte mit einer von Generation zu Generation steigenden Ionisierungsausbeute im Gas und an der Kathode gerechnet werden. Dann wird μ eine Funktion von k , die mit k gegen 1 wächst.

IV. Durchschlagswahrscheinlichkeit beim Felddurchschlag

Die Mindestforderung für die Ausbildung einer Lawinenkette von k Generationen bei $\mu < 1$ ist, daß in jeder Generation mindestens ein aktives Feldelektron ausgelöst wird ($n_a \tau \geq 1$). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so reißt die Kette ab, da die Rückwirkungsprozesse allein nicht zur Ausbildung einer gleich großen Anzahl neuer Lawinen ausreichen. Wir wollen annehmen, daß die Emission der Feldelektronen aus der Kathode zeitlich völlig ungeordnet erfolgt.

Beobachten wir die Anzahl der Emissionen in Zeitabschnitten der Länge $k \tau$, so gilt für die Wahrscheinlichkeit einer Beobachtung von n Emissionen die Poissonsche Formel¹⁵⁾:

$$w(n) = \frac{e^{-\bar{n}} \cdot \bar{n}^n}{n!}.$$

Für die Ausbildung einer Lawinenkette von k Generationen sind nach Voraussetzung in $k \tau$ Sekunden mindestens $n = k$ Emissionen erforderlich. Der mittlere Erwartungswert ist $\bar{n} = k \tau n_a$. Die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer k -gliedrigen Lawinenkette ist demnach bei alleiniger Berücksichtigung der Streuung der Emission der Feldelektronen:

$$w(k) = \frac{e^{-k \tau n_a} (k \tau n_a)^k}{k!} \quad (10)$$

$$(k \tau \ll 1; n_a \gg 1; k \tau n_a \neq 0 \text{ endlich.})$$

Wenn wir hier von Streuungen der Lawinengröße und der Rückwirkungsausbeute absehen, dann ist $w(k)$ gleich der Wahrscheinlichkeit w_a in Gl. (3).

Bei 10% Überspannung über der erniedrigten statischen Durchschlagsspannung ist für alle Messungen der mittleren statistischen Verzögerungszeit in „I“ im Gebiet der Abweichungen vom Paschen-Gesetz die Elektroden-spannung kleiner als die nicht erniedrigte „Paschen-Spannung“, d. h. $\mu < 1$.

¹⁵⁾ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Braunschweig 1920.

Da sich σ nur wenig mit dem Druck ändert, müssen wir schließen, daß im gesamten Druckbereich bei gleicher Überspannung μ etwa den gleichen Wert hat. Wir schätzen für μ bei 10% Überspannung $0,5 \dots 0,8$. Eine genauere Abschätzung ist gegenwärtig nicht möglich, da bei den sehr kleinen E/p -Werten keine zuverlässigen Angaben über die Größe von α bekannt sind, und da der Wert von γ und seine Änderung mit E/p in diesem Gebiet unbekannt ist.

Wir schätzen für $\gamma = 10^{-2} \dots 1$ und verwendeten für $\frac{\alpha}{p}$ die üblichen Näherungsformeln, die jedoch aus Messungen bei niedrigem Druck gewonnen wurden. Rechnet man mit diesen Werten für μ , so wird nach (6) und (7) der maximale Stromwert in 5 bis 10 Generationen nahezu erreicht.

Hinsichtlich der Folgezeit τ zweier Lawinen wollen wir annehmen, daß diese allein von der Geschwindigkeit der positiven Ionen bestimmt wird, in der Annahme, daß die sehr kurzwellige Strahlung der Lawinen im komprimierten Gas vollständig absorbiert wird und daher keinen Anteil für die Rückwirkungsausbeute liefert. Dann ist $\tau = \tau_+ = \frac{d}{b_+ E}$ (b_+ = Ionenbeweglichkeit) und eine Abschätzung ergibt für die Versuchsbedingungen ($d \approx 10^{-2}$ cm;

$$b_+ = 1,3 \frac{1}{p[\text{at}]} \cdot \frac{293}{273} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right]; \tau_+ \approx 10^{-6} \text{ s}.$$

Abb. 3 zeigt das Ergebnis einer Berechnung von $w(k) = w_2$ nach (10) für $k = 2 \dots 10$ mit $\tau = 10^{-6}$ s, wobei für n_a Werte zwischen 10^4 und 10^6 Elektronen/s angenommen wurden. Wir entnehmen dieser Darstellung:

1. Bei einer Emission von $n_a \approx 10^5$ aktiven Feldelektronen aus einem ($z = 1$) Emissionsgebiet der Größe 10^{-3} cm^2 ist die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer Lawinenfolge von 5–10 Generationen von der Größenordnung 10^{-5} – 10^{-6} und σ nach (3) von der Größenordnung 1–10 sec in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

2. Die gleiche Übereinstimmung erhält man, wenn man mit $z = 100$ gleichberechtigten Emissionsgebieten auf der Kathodenoberfläche (10^{-1} cm^2) und einer Emission von $n_a \approx 5 \cdot 10^4$ aktiven Feldelektronen pro Emissionsgebiet rechnet.

D. h. die Anzahl der Emissionsgebiete spielt eine untergeordnete Rolle, der Emissionsstrom entspricht mit 10^5 bis $5 \cdot 10^6$ aktiven Elektronen den Ergebnissen von Jones und Mitarbeitern.

Da σ im ganzen Druckbereich annähernd konstant bleibt, muß angenommen werden, daß sich auch $n_a = n_0 w_1$ nur wenig ändert, daß also trotz weiter ansteigender Feldstärke die Anzahl der aktiven Feldelektronen nicht zunimmt, indem w_1 wegen vermehrter Rekombination und Rückdiffusion entsprechend abnimmt.

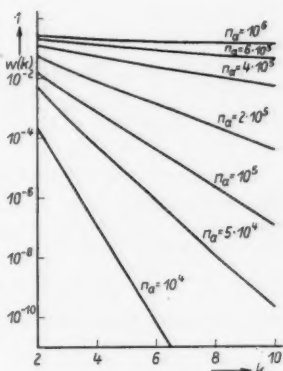


Abb. 3. Wahrscheinlichkeit $w(k)$ für die Ausbildung einer k -gliedrigen Lawinenkette bei Emission von n_a Feldemissionselektronen/s

Die sehr langen statistischen Verzögerungszeiten im Gebiet der Abweichungen vom Paschen-Gesetz werden also verständlich, wenn für die erste Phase der Entwicklung einer selbständigen Entladung ein Mechanismus angenommen wird, der durch Lawinenverstärkung und Rückwirkungsprozesse zu beschreiben ist, und der durch die Feldemissionselektronen aufrecht erhalten wird. Die Wahrscheinlichkeit für die Entwicklung dieser ersten Phase wird von der zeitlichen Verteilung der Emission der Feldelektronen bestimmt. Gleichzeitig mit dem Anstieg der Trägerstromdichte wird das Feld hauptsächlich durch den positiven Ionenstrom an der Kathode verstärkt, der Ionisationsanstieg μ wächst über den Wert 1, und die Entladung wird instabil.

Berlin, Institut für Strahlungsquellen der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1957.

Zu
facher
vorge

Be
gegen
in ihm
trone
pegel
Gerät
wesen
einer
Raus
der
des S
wir e
E

der a
odisc
D
druc

I

Über einen Fotovervielfacher mit steuerbarer Kathodenfläche

Von Werner Hartmann

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses von Photovervielfachern wird die Anpassung der benutzten Kathodenfläche an die Meßaufgabe vorgeschlagen.

Bekanntlich besteht der große Vorzug des Photovervielfachers (kurz SEV) gegenüber einer Photozelle neben anderem darin, daß der SEV mittels der in ihm bewirkten Vervielfachung der Elektronen ein Signal weit über den Rauschpegel eines angeschlossenen elektronischen Gerätes hebt. Dabei ist die Tatsache wesentlich, daß dieser Vorteil nicht mit einer ins Gewicht fallenden Erhöhung des Rauschpegels infolge der statistischen Natur der Sekundäremissionsprozesse innerhalb des SEV erkauft werden muß. Betrachten wir eine einfache Meßanordnung (Abb. 1).

Es mögen folgende Bedingungen gelten:

$$R_1 \ll R_2 \quad \omega R_1 C_1 \gg 1 \quad \omega R_1 C_2 \ll 1;$$

der auf die Photokathode des SEV auffallende Lichtstrom Φ schwankt periodisch mit der Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$.

Das Signal/Rausch-Verhältnis η läßt sich durch einen übersichtlichen Ausdruck darstellen:

$$\eta = \frac{\gamma \cdot I_0}{\sqrt{2 e \alpha^2 \cdot \Delta f \cdot \left[(I_0 + I_T) + \frac{2 k T}{M^2 \cdot e \cdot R_1} \left(1 + \frac{R_{aq}}{R_1} \right) \right]}}$$

Darin bedeuten:

- γ Modulationsfaktor des Lichtstroms;
- I_0 mittlerer Photostrom an der Kathode;
- e Ladung des Elektrons;

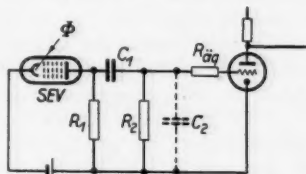


Abb. 1. Meßanordnung mit SEV.
 R_{aq} = äquivalenter Rauschwiderstand der Verstärkerröhre

$\alpha^2 \cong \frac{\delta}{\delta-1}$ berücksichtigt den Einfluß des statistischen Charakters der Sekundäremission bei einem mittleren SE-Koeffizient einer Stufe δ ;

Δf Frequenzbandbreite;

I_T thermischer Emissionsstrom der Photokathode;

k Boltzmann-Konstante;

T Temperatur;

M Vervielfachungskoeffizient des SEV;

$M > 1$.

Durch Wahl eines SEV mit genügend großem Vervielfachungskoeffizienten M kann man erreichen, daß das zweite Glied in der eckigen Klammer des Nenners klein gegen das erste wird und somit vernachlässigt werden kann. Wenn man berücksichtigt, daß häufig $R_{aq} \ll R_1$, muß dafür gelten:

$$M^2 (I_0 + I_T) \cdot R_1 \gg \frac{2 k T}{e} \cong 50 \text{ m V.}$$

Da heute SEV mit Werten von $M = 10^6 - 10^8$ stabil beherrscht werden, sieht man, daß selbst bei kleinen Werten von $R_1 = 10^3 \Omega$ diese Bedingung immer leicht erfüllt werden kann. In unserem Beispiel ergibt sich als untere Grenze für $(I_0 + I_T) \geq 5 \cdot 10^{-19} \text{ A}$.

Das Signal/Rausch-Verhältnis wird in einem solchen Fall nur noch durch die statistischen Schwankungen in der Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Photoelektronen und thermischen Elektronen begrenzt.

Um den Einfluß der letzteren zu mindern, d. h. also den Wert für I_T zu verkleinern, stehen grundsätzlich drei Möglichkeiten zur Verfügung, von denen bisher nur zwei ausgenutzt wurden.

1. Es kann eine Photokathode gewählt werden, deren thermoelektrische Austrittsarbeit bei genügender Photoempfindlichkeit im Sichtbaren so groß ist, daß nur eine unwesentliche thermische Elektronenemission bei Zimmertemperatur zu erwarten ist. Diese Variante läßt sich heute infolge der geringen Zahl hochphotoempfindlicher Schichten noch nicht verwirklichen. Die beste Annäherung stellt wohl die Antimon-Lithium-Photokathode dar, die bei einer Integralempfindlichkeit von $10-20 \mu\text{A/Lm}$ eine thermische Elektronenemission von etwa 10^{-17} A/cm^2 aufweist.

2. Ein Verfahren, das häufig verwendet wurde, besteht in der Kühlung des SEV auf möglichst tiefe Temperaturen. Man kann damit rechnen, daß die thermische Emission der in kommerziell gefertigten SEV fast ausschließlich verwendeten Antimon-Cäsium-Photokathode bei Kühlung auf die Temperatur fester Kohlensäure (etwa -72°C) um zwei und bei der Temperatur der flüssigen Luft (etwa -190°C) um vier Größenordnungen gegenüber deren Wert bei Zimmertemperatur abnimmt. Wenn für eine genügende Leitfähigkeit der Unterlageschicht der dünnen durchsichtigen Photokathode Sorge getragen wird, so kann die Photoempfindlichkeit in erster Näherung als unabhängig von der Temperatur angesehen werden. Bei vielen Messungen bedeutet die Kühlung aber eine unangenehme Erschwerung der experimentellen Bedingungen, so daß sie nicht als Lösung der gestellten Aufgabe betrachtet werden kann.

3. Die letzte Möglichkeit endlich besteht in der Verringerung der Fläche der Photokathode. Dies läßt sich natürlich nur in solchen Fällen anwenden, bei denen die Messung konvergierender Lichtströme, die einen kleinen Querschnitt beanspruchen, gefordert wird. Durch den starken Einsatz der SEV im kernphysikalischen Szintillationszähler führt die Entwicklung zur Zeit zur Schaffung von SEV mit immer größeren Photokathoden, um die von großen festen, flüssigen oder gasförmigen Szintillatoren emittierten Lichtquanten möglichst ohne Verluste zur Erzeugung des Signals auszunutzen. Aber es gibt sehr viel Aufgaben in der Photometrie usw., bei denen eng kollimierte Lichtbündel mit Querschnitten bis herab zu Bruchteilen eines Quadratmillimeters zur Verfügung stehen.

Die Herstellung von Photokathoden solch kleiner Abmessungen in SEV bedeutet sehr große technologische Schwierigkeiten, wenn man auf hohe Photoempfindlichkeit Wert legt. Es ist deshalb zu empfehlen, eine Photokathode üblicher Größe zu verwenden. Durch eine vor ihr angebrachte Elektrode, die auf einem regelbaren negativen Potential gegenüber der Photokathode gehalten wird, wird aber ihr wirksamer Bereich in ähnlicher Weise wie die Elektronenemission einer Glühkathode im Braunschen Rohr durch den Wehneltzylinder gesteuert. Dadurch ist es möglich, die Fläche der Photokathode, vor der die Elektronen günstige Absaugverhältnisse vorfinden, in ihrer Größe den jeweils vorliegenden Meßaufgaben anzupassen¹⁾. Man wird diese wirksame Photokathodenfläche nur wenig größer als den Querschnitt des auffallenden Lichtbündels wählen.

Durch eine derartige SEV-Konstruktion läßt sich der Strom der thermischen Elektronen der Photokathode bei sehr eng kollimierten Lichtbündeln um mehrere Größenordnung gegenüber dem Wert, der mit konventionellen SEV erhalten wird, reduzieren.

Als Anwendungsbeispiel, außerhalb des Gebietes photometrischer Messungen, sei die Messung sehr geringer Elektronen- oder Ionenströme erwähnt. Vom Verfasser wurde vorgeschlagen²⁾, den zu messenden Strahl, z. B. den Ionenstrahl in einem Massenspektrometer, eventuell nach Beschleunigung auf einen Szintillator auftreffen zu lassen, der sich ebenfalls im Vakuumgefäß befindet.

Seine Lichtemission wird durch einen außerhalb angebrachten, serienmäßig gefertigten SEV gemessen. Wird der Szintillator durch Ionenbeschuß schnell zerstört, so ist es zweckmäßig, durch die Ionen an einer geeigneten, eventuell ausheizbaren metallischen Dynode Elektronen auslösen zu lassen, die ihrerseits nach Beschleunigung in einem sammelnden, elektronenoptischen System den oben erwähnten Szintillator erregen.

Bei geeigneter Anordnung bringt die Anwendung eines SEV der vorgeschlagenen Konstruktion auch in diesem Fall Vorteile und erhöht die Empfindlichkeit eines solchen Meßgerätes bedeutend.

¹⁾ W. Hartmann, Deutsches Patent angemeldet, 1944.

²⁾ W. Hartmann, Interne Veröffentlichung in der UdSSR, Dezember 1945. Experimentelle Verwirklichung siehe bei W. Schütze u. F. Bernhard, Z. Physik 145, 44 (1956) und F. Bernhard, Z. angew. Phys. 9, 2, 68 (1957).

Dresden, VEB Vakutronik.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1957.

Bestimmung des elektrischen Quadrupolmomentes des Zn^{67} -Kerns durch Messung der Hochfrequenzübergänge im 4^3P_1 -Zustand des Zn^{67} -Atoms

Von Klaus Böckmann, Hubert Krüger und Ekkehard Recknagel

Mit 3 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe der Doppelresonanzmethode wurden die beiden im Dezimeterwellengebiet liegenden magnetischen Dipolübergänge zwischen den Hyperfeinstrukturtermen des metastabilen 4^3P_1 -Terms des Zn^{67} -Atoms gemessen und aus den Frequenzen das elektrische Quadrupolmoment des Zn^{67} -Kerns zu $0,18 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ berechnet¹⁾.

Einleitung

Die optischen Hyperfeinstrukturuntersuchungen im Zinkspektrum von Lyshede und Rasmussen²⁾ haben für den Zn^{67} -Kern die Kerndrehimpulsquantenzahl $I = 5/2$ und das magnetische Kernmoment ergeben. Messungen von Arroe³⁾ an Zinkproben, die das Zn^{67} -Isotop angereichert enthalten, bestätigten diese Werte. Das magnetische Kernmoment wurde von Weaver⁴⁾ nach der magnetischen Kernresonanzmethode mit großer Genauigkeit nachgemessen. Das elektrische Quadrupolmoment des Zn^{67} -Kerns ließ sich aus den optischen Messungen nicht berechnen, weil eine genügend genaue Vermessung der Hyperfeinstrukturkomponenten wegen zu geringer Auflösung nicht möglich war. In solchen Fällen liegt die Anwendung einer Hochfrequenzresonanzmethode nahe, bei der man unmittelbar die Abstände zwischen den Hyperfeinstrukturtermen als magnetische Dipolresonanzübergänge messen kann. Die Dopplerbreite ist im Hochfrequenzgebiet vernachlässigbar klein, und die geraden Isotope verursachen keine störenden Überlagerungen, weil ihre Terme keine magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung besitzen. Zur Messung von elektrischen Kernquadrupolkopplungen ist es nötig, einen Zustand mit einer Gesamtdrehimpulsquantenzahl der Elektronenhülle $J \geq 1$ zu wählen. Da der Grundzustand des Zinkatoms ein $^1\text{S}_0$ -Term ist, muß man einen angeregten Zustand vermessen. Direkte Hochfrequenzabsorptions-

¹⁾ Eine kurze Mitteilung der Verf. erschien: Naturwiss. **44**, 7 (1957).

²⁾ J. M. Lyshede und E. Rasmussen, Z. Physik **104**, 434 (1937).

³⁾ H. Arroe, Physic. Rev. **74**, 1263 (1948).

⁴⁾ H. E. Weaver, Physic. Rev. **89**, 923 (1953).

messungen in angeregten Zuständen scheiden aus Intensitätsgründen aus. Dagegen bietet die „Doppelresonanzmethode“ die Möglichkeit, die Hyperfeinstruktur angeregter Atomterme zu vermessen. Die Doppelresonanzmethode ist ausführlich in der Literatur beschrieben worden⁵⁾, so daß hier nur auf die Punkte eingegangen werden soll, die für die Anwendung auf die vorliegende Untersuchung wichtig sind.

Die Doppelresonanzmethode

Erregt man Atome durch die optische Einstrahlung einer Absorptionslinie, die linear polarisiert aus einer Richtung kommt, so ist die Fluoreszenzstrahlung häufig anisotrop. Die Größe der Anisotropie hängt von den Drehimpulsquantenzahlen der beiden optischen Terme, vom Kernspin und von der Linienform der eingestrahlten Linie ab. Der Dampfdruck im Fluoreszenzgefäß muß niedrig genug gewählt werden, damit die durch die Einstrahlung geschaffene Anisotropie nicht durch Stöße vernichtet wird. Werden durch ein Hochfrequenzmagnetfeld bei Resonanz magnetische Dipolübergänge zwischen den einzelnen Hyperfeinstrukturtermen induziert, so geht ein Teil dieser durch die spezielle Einstrahlung geschaffenen Anisotropie verloren. Durch Änderung der Einstellung des Elektronendrehimpulses zum Kern-drehimpuls verlieren die Atome die Erinnerung an die spezielle Anregung⁶⁾. Da die gesamte Intensität der Fluoreszenzstrahlung sich dadurch nicht ändert, genügt es, ihre Intensität in einer Richtung zu messen; üblicherweise wird diese senkrecht zur Einstrahlungsrichtung gewählt, um das Streulicht niedrig zu halten. Die Intensitätsänderung dient als Nachweis der erfolgten Resonanzübergänge zwischen den Hyperfeinstrukturtermen des angeregten Zustandes.

Zur Messung strahlt man eine geeignete Absorptionslinie linear polarisiert in ein Fluoreszenzgefäß ein, registriert die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und verändert währenddessen kontinuierlich die Frequenz des magnetischen Hochfrequenzfeldes am Ort des Fluoreszenzgefäßes über den in Frage kommenden Frequenzbereich hinweg. Die auf Grund der Auswahlregel $\Delta F = \pm 1$ möglichen magnetischen Dipolübergänge zwischen den Hyperfeinstrukturtermen des angeregten Zustandes zeichnen sich in der Registrierkurve als Resonanzlinien ab⁷⁾. Die Halbwertsbreite einer solchen Resonanzlinie wächst infolge eines Sättigungseffektes mit dem Hochfrequenzmagnetfeld an. Geht das Hochfrequenzmagnetfeld gegen Null, so bleibt die natürliche Linienbreite $\Delta\nu_h$ übrig, die durch die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes gegeben ist:

$$\Delta\nu_h = \frac{1}{\pi\tau}.$$

Bei der Auswahl eines geeigneten angeregten Zustandes ist zu beachten, daß seine Lebensdauer nicht zu kurz ist, damit die natürliche Linienbreite der Hochfrequenzresonanzlinien nicht vergleichbar oder größer als die Über-

⁵⁾ J. Brossel u. A. Kastler, C. R. Acad. Sci. Paris **229**, 1213 (1949); J. Brossel u. F. Bitter, Physic. Rev. **86**, 308 (1952); K. H. Althoff, Z. Physik. **141**, 33 (1955).

⁶⁾ Man kann diesen Effekt auch als Depolarisation der Fluoreszenzstrahlung bezeichnen.

⁷⁾ F ist die Gesamtdrehimpulsquantenzahl des Atoms.

gangsfrequenzen selbst wird. Eine zu große Lebensdauer bedeutet geringe Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Es kommt daher darauf an, einen geeigneten angeregten Term bzw. eine geeignete optische Spektrallinie zu finden, bei der sich die beiden einander widersprechenden Forderungen, genügend schmale Hochfrequenzübergänge und ausreichende Intensität der Fluoreszenzstrahlung, verwirklichen lassen. Diese beiden Forderungen beschränken die Auswahl der Probleme, die mit Hilfe der Doppelresonanzmethode bearbeitet werden können.

Bei der Anwendung der Doppelresonanzmethode auf Messungen am Zn^{67} -Isotop erwies sich als brauchbarer angeregter Zustand der metastabile 4^3P_1 -Zustand, der über die Interkombinationslinie ($\lambda = 3076 \text{ \AA}$) vom Grundzustand 4^1S_0 aus zu erreichen ist. Der 4^3P_1 -Zustand spaltet infolge des Kern-

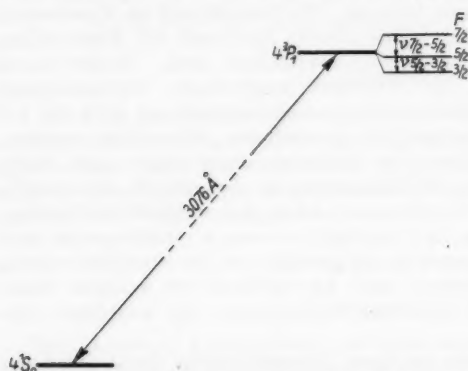


Abb. 1. Schematische Darstellung der Hyperfeinstrukturaufspaltung des 4^3P_1 -Zustandes des Zn^{67} -Atoms

spins $I = 5/2$ in drei Hyperfeinstrukturterme mit den Gesamtdrehimpulsquantenzahlen $F = 7/2, 5/2$ und $3/2$ auf (s. Abb. 1). Nach der Auswahlregel für magnetische Dipolübergänge sind zwischen diesen Termen zwei Hochfrequenzübergänge $F = 7/2 \leftrightarrow F = 5/2$ und $F = 5/2 \leftrightarrow F = 3/2$ zu erwarten. Die Hyperfeinstruktur des 4^3P_1 -Zustandes ist näherungsweise von Lyshede und Rasmussen⁸⁾ vermessen worden. Die Lage der beiden zu erwartenden Hochfrequenzübergänge läßt sich daraus zu $\nu \approx 1900 \text{ MHz}$ ($\lambda \approx 16 \text{ cm}$) und $\nu \approx 1400 \text{ MHz}$ ($\lambda \approx 21 \text{ cm}$) abschätzen. Die Halbwertsbreite läßt sich auf Grund der Lebensdauer des 4^3P_1 -Zustandes⁹⁾ $\tau = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ unter Vernachlässigung einer Sättigungsverbreiterung durch das Hochfrequenzfeld zu etwa 10 kHz berechnen. Das Auffinden von relativ schmalen Hochfrequenzlinien stellt große Anforderungen an den kontinuierlich durchstimmbaren Dezimeterwellensender, da keine Frequenzsprünge von der Größenordnung der Linienbreite auftreten dürfen. Ferner ist zu beachten, daß schmale Linien besonders anfällig für Zeeman-Verbreiterung durch magnetische Störfelder sind, wie z. B. 50 Hz -Streiffelder oder auch das konstante Erdfeld; dadurch werden die Amplituden der Hochfrequenzlinien herabgedrückt. Man kann abschätzen, daß im vorliegenden Falle des 4^3P_1 -Terms des Zn^{67} -Atoms Störfelder kleiner als 10^{-2} Oersted sein müssen, damit sie sich nicht vermindern auf die Resonanzdepolarisation auswirken. Man kann allerdings diese Forderung ab-

⁸⁾ J. M. Lyshede u. E. Rasmussen, l. c.

⁹⁾ P. Solleilet, C. R. Acad. Sci. Paris **187**, 723 (1928); H. Bruck, Publ. des Lab. Phys. Ecole Norm. Sup., Paris 1942.

schwächen, indem man eine genügend große magnetische Hochfrequenzfeldstärke für die Resonanzübergänge wählt. Die Amplitude der Resonanzkurve in der Resonanzmitte steigt zunächst linear mit wachsender Hochfrequenzfeldstärke an und geht bei größerer Hochfrequenzfeldstärke in eine Sättigung über¹⁰⁾. Weitere Vergrößerung der magnetischen Hochfrequenzfeldstärke führt dann, ohne daß die Amplitude noch wesentlich zunimmt, zu einer Linienverbreiterung¹¹⁾. Die magnetische Hochfrequenzfeldstärke, bei der die Sättigung einsetzt, läßt sich für die Übergänge im 4^3P_1 -Term des Zn^{67} -Atoms zu etwa 10^{-2} Oersted abschätzen¹²⁾. Wählt man eine größere magnetische Hochfrequenzfeldstärke, so werden die Übergänge über die oben berechneten 10 kHz hinaus verbreitert; damit kann die Anforderung zur Beseitigung von Störfeldern vermindert werden. Praktisch genügt es, die Störfelder auf die Größenordnung der verwendeten magnetischen Hochfrequenzfeldstärke herabzudrücken.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Abschätzung des zu erwartenden Intensitätseffektes in den beiden Resonanzübergängen. Da das Zn^{67} -Isotop im natürlichen Zink nur etwa zu 4% vorhanden ist, war es notwendig, im Fluoreszenzgefäß Zink zu verwenden, in dem das Zn^{67} -Isotop angereichert war. In der Lichtquelle stören die übrigen geraden Isotope nicht, da infolge der Dopplerverbreiterung in der optischen Linie $4^3\text{P}_1-4^1\text{S}_0$ die Komponenten der geraden Isotope die des Zn^{67} -Isotops überdecken, so daß das Licht aller Isotope in der Lichtquelle die Zn^{67} -Atome im Fluoreszenzgefäß anregt. Unter Annahme einer Dopplerverbreiterung, die einer Temperatur von 400°C in der Lichtquelle entspricht, und linear polarisierter Einstrahlung der $4^3\text{P}_1-4^1\text{S}_0$ Linie in das Fluoreszenzgefäß läßt sich ein Sättigungsintensitätseffekt für die verwendete experimentelle Anordnung in den beiden zu erwartenden Hochfrequenzübergängen zu etwa 10% des Fluoreszenzlichtes der Zn^{67} -Atome abschätzen¹³⁾. Eine Depolarisation durch Stöße im Fluoreszenzgefäß ist in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt.

Experimentelle Anordnung

Die experimentelle Anordnung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Eine elektrodenlose Hochfrequenzentladung in einem abgezogenen Quarzgefäß, das Zink der natürlichen Isotopenzusammensetzung und einen Zusatz von 0,1 Torr Krypton als Trägergas enthielt, diente als Lichtquelle. Das Quarzgefäß befand sich in der Schwingspule eines 600 Watt-Hochfrequenzsenders, der bei einer Frequenz von etwa 60 MHz betrieben wurde. Ein elektrischer Ofen hielt das Quarzgefäß auf einer Temperatur von ungefähr 400°C , um den für eine lichtstarke Entladung notwendigen Zinkdampfdruck zu erzeugen. Das von der Gasentladung emittierte Licht wurde durch ein Nicolsches Prisma linear polarisiert und in ein Fluoreszenzgefäß, welches Zink enthielt, in dem das Zn^{67} -Isotop auf etwa 60% angereichert war, eingestrahlt¹⁴⁾.

¹⁰⁾ s. z. B. Althoff, l. c.

¹¹⁾ s. z. B. Meyer-Berkhout, Z. Physik **141**, 185 (1955).

¹²⁾ s. hierzu H. Krüger, Z. Physik **141**, 43 (1955).

¹³⁾ Das Zink mit dem angereicherten Zn^{67} -Isotop wurde von Harwell als ZnO geliefert. Es wurde elektrolytisch an einem Pt-Draht abgeschieden (s. Hdb. d. analyt. Chemie, Teil III, Bd. IIb, Berlin 1945) und in das vorher gut ausgeheizte Fluoreszenzgefäß aus Quarz destilliert. Das Quarzgefäß wurde mit Hilfe eines Kohlebogens abgezogen.

Ein Schottfilter UG 11 ließ vom Zinkspektrum praktisch nur die Interkombinationslinie $4^3P_1-4^1S_0$ ($\lambda = 3076 \text{ \AA}$) durch. Um bei der Messung des Fluoreszenzlichtes in der Richtung senkrecht zur Einstrahlungsrichtung das Streulicht möglichst niedrig zu halten, hatte das Fluoreszenzgefäß die Form eines „Woodsehen Hornes“ und war bis auf ein Einstrahlungs- und ein Beobachtungsfenster geschwärzt. Mit einem Heißluftstrom wurde das Fluoreszenzgefäß geheizt, so daß seine kälteste Stelle eine Temperatur von etwa 300°C hatte; der Zinkdampfdruck beträgt bei dieser Temperatur etwa 10^{-3}

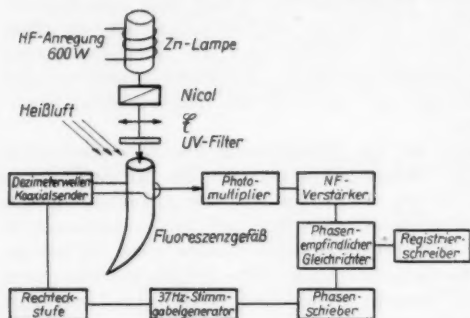


Abb. 2. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

des geringen f -Wertes von $f = 1,6 \cdot 10^{-4}$ der Interkombinationslinie; da durch die Möglichkeit, den Zinkdampfdruck zu etwa 10^{-3} Torr zu wählen, die erforderliche Intensität der Fluoreszenzstrahlung zur Verfügung stand.

Das magnetische Hochfrequenzfeld, welches die magnetischen Dipolübergänge im angeregten Zustand bewirkt, wurde am Ort des Fluoreszenzgefäßes durch einen Drahtbügel, der den Abschluß eines koaxialen vom Dezimeterwellensender ausgehenden Kabels bildete, erzeugt. Der Dezimeterwellensender war ein selbstgebauter koaxialer Oszillator mit der Scheiben-triode 2 C 39 A. Die Abstimmung erfolgte durch Verschieben des Abschlußschiebers des Anoden-Gitterraumes bei gleichzeitigem Verschieben des Abschlußschiebers des Kathoden-Gitterraumes. Um Schwinglöcher und parasitäre Schwingungen zu vermeiden, wurde der Anoden-Gitterschieber in Form von zwei aneinander gesetzten $\lambda/4$ -Töpfen für $\lambda = 16 \text{ cm}$ und $\lambda = 20 \text{ cm}$, entsprechend den zu überstreichenden Frequenzbereichen, gewählt. Der Sender arbeitete im $3 \lambda/4$ -Betrieb. Der Anoden-Gitterschieber wurde zum Frequenzvorschub durch eine Spindel, die über ein Schneckengetriebe von einem Motor angetrieben wurde, bewegt. Der Frequenzvorschub betrug etwa 40 kHz/min . Der Kathoden-Gitterschieber konnte in kleinen Bereichen gemeinsam mit dem Anoden-Gitterschieber verschoben werden. Die Aus-

¹⁴ Na²³: P. L. Sagalyn, Physic. Rev. **94**, 885 (1954); Cs¹³³: K. Althoff u. H. Krüger, Naturwiss. **41**, 368 (1954); K. Althoff, Z. Physik. **141**, 33 (1955); Rb⁸⁵, Rb⁸⁷: H. Krüger u. U. Meyer-Berkhout, Naturwiss. **42**, 94 (1955); U. Meyer-Berkhout, Z. Physik **141**, 185 (1955); K³⁹: G. J. Ritter u. G. W. Series, Proc. Royal Soc. A **238**, 473 (1957).

Torr. Die Doppelresonanzversuche an den Alkalien¹⁴ mußten bei Drucken durchgeführt werden, die rund zwei Zehnerpotenzen niedriger waren. Bei den Alkalien erfolgt die Depolarisation der Fluoreszenzstrahlung durch Stöße bereits bei Dampfdrucken von einigen 10^{-5} Torr, während sie beim Zink erst bei 10^{-3} Torr merklich ist. Diese Tatsache erlaubt die Untersuchung des metastabilen 4^3P_1 -Zustandes des Zinkatoms nach der Doppelresonanzmethode trotz

koppl
schlei
Kabe
sche
tung
gewäl
Hel
In
war ei
daher
0,1 M
daß d
ohne
erfolg
De
(RCA
des ei
Ausga
betrug
Erhö
meter
rechte
frequ
einer
Sende

In
frequ
stande

U
F <

7
5,

Die
gen. V
quenz
wurde
steigen
zen re
Regist
F = 7
des Si
zieht s
rung
Die H

kopplung der Hochfrequenzenergie erfolgte induktiv durch eine Koppelschleife, die an ein durch den Anoden-Gitterschieber geführtes koaxiales Kabel angeschlossen war. Am Ort des Fluoreszenzgefäßes konnte eine magnetische Hochfrequenzfeldstärke von etwa 0,1 Oersted erzeugt werden. Die Richtung des Hochfrequenzfeldes war parallel zur optischen Einstrahlungsrichtung gewählt. Das Erdfeld wurde durch drei zueinander senkrecht angeordnete Helmholtzspulen auf etwa 0,01 Oersted kompensiert.

Infolge der Größe des Hochfrequenzmagnetfeldes von etwa 0,1 Oersted war eine Verbreiterung der Resonanzübergänge auf etwa 0,1 MHz zu erwarten; daher mußten beim Durchstimmen des Senders Frequenzsprünge kleiner als 0,1 MHz bleiben. Diese Anforderung an den Sender ließ sich dadurch erfüllen, daß der elektrische Übergang von den Rohren zu den Abschlußschiebern ohne galvanische Kontakte kapazitiv über eine 0,2 mm dicke Styroflexfolie erfolgte.

Das Fluoreszenzlicht wurde auf die Kathode eines Photomultipliers (RCA 1 P 28) der senkrecht zur optischen Einstrahlungsrichtung in Richtung des elektrischen Vektors des polarisierten Lichtes stand, fokussiert. Der Ausgangsstrom des Photomultipliers, der dem Fluoreszenzlicht entsprach, betrug bei einer Multiplierspannung von 700 Volt etwa $5 \cdot 10^{-8}$ A. Zur Erhöhung des Signal-Rauschverhältnisses wurde die Amplitude des Dezimeterwellensenders durch Steuerung am Gitter der Scheibentriode mit 37 Hz rechteckig 100%ig moduliert und der Multiplierstrom hinter einem Niederfrequenzverstärker und anschließend 37 Hz-Schmalbandverstärker mit einer Bandbreite von 0,01 Hz als Funktion der kontinuierlich veränderten Senderfrequenz registriert.

Meßergebnisse und Auswertung

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen an den beiden Hochfrequenzübergängen zwischen den Hyperfeinstrukturtermen des 4^3P_1 -Zustandes des Zn^{67} -Atoms zusammengestellt.

Tabelle 1

Übergang $F \leftrightarrow \bar{F} - 1$	Übergangsfrequenz (MHz)	Signal/Rauschverhältnis (Bandbreite 0,01 Hz)	Halbwertsbreite (MHz)
$7/2 \leftrightarrow 5/2$	$2111,13 \pm 0,12$	40	0,31
$5/2 \leftrightarrow 3/2$	$1551,54 \pm 0,10$	30	0,23

Die angegebenen Frequenzen sind Mittelwerte aus acht Einzelregistrierungen. Um eine Verschiebung des Linienmaximums infolge des zeitlichen Frequenzvorschlusses zu korrigieren, wurden abwechselnd in Richtung steigender und fallender Frequenzen registriert. Abb. 3 zeigt eine Registrierkurve des Überganges $F = 7/2 \leftrightarrow F = 5/2$. Die Angabe des Signal-Rauschverhältnisses bezieht sich auf eine Einzelregistrierung bei den angegebenen Daten. Die Halbwertsbreiten sind nur bei

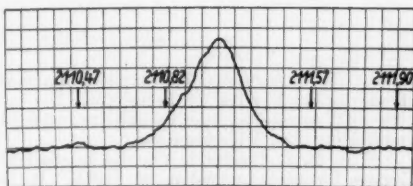


Abb. 3. Registrierkurve des Übergangs $\nu_{7/2-5/2}$ bei 2111 MHz

den verwendeten Hochfrequenzfeldstärken von etwa 0,1 Oersted gemessen worden¹⁵⁾. Die Maximalamplituden der beiden Linien entsprechen einer Änderung des Fluoreszenzlichtes um etwa 1–2%.

Die Energie der Hyperfeinstrukturterme eines Feinstrukturniveaus läßt sich unter Berücksichtigung der magnetischen Kopplung des Kerns mit der Elektronenhülle und der Kernquadrupolkopplung darstellen als¹⁶⁾:

$$W_F = W_J + A h \frac{C}{2} + B h \frac{3/4 C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}. \quad (1)$$

Dabei ist $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$, A die magnetische Kopplungskonstante und B die Kernquadrupolkopplungskonstante. Für einen 3P_1 -Term der Konfiguration (s, p) ist bei beliebiger Kopplung der beiden äußeren Elektronen

$$B = \frac{Q e^2 [c_1^2 R_r(Z_i) - c_1 c_2 2\sqrt{2} S_r(Z_i)] \delta v}{15 \mu_B^2 Z_i H_r(Z_i; l=1)}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten Q das elektrische Kernquadrupolmoment, e die Elementarladung, μ_B das Bohrsche Magneton, Z_i die innere Kernladungszahl für das p -Elektron und R_r , S_r und H_r relativistische Korrekturen. Die Faktoren c_1 und c_2 sind die Koeffizienten der den 3P_1 -Term beschreibenden Eigenfunktion

$$\psi = c_1 \psi_1(1/2, 3/2)_{J=1} + c_2 \psi_2(1/2, 1/2)_{J=1},$$

wobei $\psi_1(1/2, 3/2)_{J=1}$ und $\psi_2(1/2, 1/2)_{J=1}$ die beiden Eigenfunktionen zum Gesamtelektronendrehimpuls $J=1$ für den Fall reiner (j, j) -Kopplung bedeuten. Die von der Kopplung abhängigen Koeffizienten c_1 und c_2 lassen sich aus den Termagen der vier Terme 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 und 3P_2 berechnen. Für den 4^3P_1 -Term des Zn-Atoms ergeben sich $c_1 = 0,565$ und $c_2 = 0,825$. Die Abweichung von der Russell-Saunders-Kopplung ist für diesen Term sehr gering, wie man durch Vergleich dieser Werte mit denen für reine Russell-Saunders-Kopplung $c_1 = 0,577$ und $c_2 = 0,816$ erkennt. Für δv ist in Gl. (2) der Anteil der Feinstrukturaufspaltung zwischen dem 4^3P_0 - und dem 4^3P_2 -Term einzusetzen, der der Spin-Bahnkopplung des p -Elektrons entspricht; er wurde nach dem von Wolfe¹⁷⁾ angegebenen Verfahren ermittelt.

Auf Grund von Gl. (1) und der Auswahlregel $\Delta F = \pm 1$ für magnetische Dipolübergänge lassen sich die beiden Frequenzen zwischen den drei Hyperfeinstrukturtermen des 4^3P_1 -Terms angeben zu

$$\nu_{7/2 \leftrightarrow 5/2} = 7/2 A + 21/20 B,$$

$$\nu_{3/2 \leftrightarrow 3/2} = 5/2 A - 3/2 B.$$

Aus den gemessenen Übergangsfrequenzen errechnet sich hiernach der magnetische Aufspaltungsfaktor A und die elektrische Kernquadrupolkopplungskonstante B zu

$$A = (608,99 \pm 0,05) \text{ MHz},$$

$$B = (-19,37 \pm 0,09) \text{ MHz}.$$

¹⁵⁾ Die beobachteten Halbwertsbreiten werden erheblich durch das Verhältnis Frequenzvorschub/Bandbreite beeinflusst. Die kleinste Halbwertsbreite des Überganges $7/2 \leftrightarrow 5/2$ wurde bei einer Bandbreite von 0,2 Hz und dem oben angegebenen Frequenzvorschub zu 0,14 MHz gemessen.

¹⁶⁾ H. B. G. Casimir, On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons. Taylors Tweede Genootschap 11 (1936). H. Kopfermann, Kernmomente, Akadem. Verlagsges. Frankfurt 1956. (Die relativistischen Korrekturen sind hier tabelliert.)

¹⁷⁾ H. Wolfe, Physic. Rev. 41, 474 (1930).

Nach Gl. (2) ergibt sich dann das Quadrupolmoment des Zn^{67} -Kerns zu

$$Q(Zn^{67}) = (+0,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Eine Sternheimer Korrektur ist nicht vorgenommen worden¹⁸⁾. Eine nennenswerte Störung des 4^3P_1 -Terms scheint nicht vorzuliegen, da der g_J -Faktor dieses Terms zu 1,496 bekannt ist¹⁹⁾, während bei reiner Russell-Saunders-Kopplung für einen ungestörten $3P_1$ -Term 1,501 zu erwarten ist²⁰⁾.

Nach dem Schalenmodell hat der Kern ${}_{30}Zn^{67}_{37}$ ein $f_{7/2}$ -Neutronenloch. Das Quadrupolmoment des Kerns mit der entsprechenden Protonenkonfiguration $Q({}_{37}Rb^{85}_{48}) = +0,29 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ sei zum Vergleich angegeben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Untersuchungen durch Bereitstellung mehrerer Meßgeräte. Der Süddeutsche Rundfunk überließ uns einige UKW-Sendetrioden und die Firma Telefunken einige Scheibentrioden 2 C 39 A. Wir danken für diese Hilfe.

¹⁸⁾ R. Sternheimer, Physic. Rev. **41**, 474 (1954).

¹⁹⁾ Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels, **2**, 125 (1952).

²⁰⁾ Der Fehler von Q ist im wesentlichen durch die Unsicherheit des Z_0 -Wertes gegeben.

Heidelberg, 1. Physikalisches Institut der Universität und Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1957.

Über die Isotopieverschiebung im Spektrum des Gadoliniums

Von H. Kopfermann, L. Krüger und A. Steudel

Mit 4 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Der in der Isotopieverschiebung von Nd und Sm beim Einbau des 45. Neutronenpaares auftretende charakteristische Sprung konnte bisher am natürlichen Gemisch der Gd-Isotope wegen der geringen Häufigkeit von Gd 152 und Gd 154 nicht beobachtet werden. Unter Verwendung von angereicherten Gd-Proben wird mit einem Fabry-Perot-Interferometer die Isotopieverschiebung von 19 Gd I- und Gd II-Linien untersucht. Die relative Isotopenlage, bezogen auf den Abstand Gd 160—Gd 158 = 1, ergibt sich zu: $1,82 \pm 0,08$ (Gd 157); $1,97 \pm 0,08$ (Gd 156); $2,63 \pm 0,03$ (Gd 155); $3,27 \pm 0,04$ (Gd 154); $6,27 \pm 0,06$ (Gd 152). Damit ist auch für das Gd der charakteristische Sprung in der Isotopieverschiebung mit Sicherheit nachgewiesen. Die aus der Isotopieverschiebung bestimmte Änderung der Kerndeformation erlaubt aus dem bekannten eingepprägten Quadrupolmoment Q_0 von Gd 154 das Q_0 von Gd 152 zu $\leq + 4,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ abzuschätzen.

Einleitung

Nachdem in den Spektren des Nd¹⁻³⁾ und des Sm^{4) 5)} eine abnorm große Isotopieverschiebung zwischen den Isotopen mit den Neutronenzahlen $N = 88$ und $N = 90$ festgestellt worden war, die sich auch in den Linien des Europiumspektrums wiederfindet, lag es nahe, nach dem entsprechenden „Sprung“ in der Isotopieverschiebung des Gadoliniumspektrums zu suchen. Hier begegnet man allerdings der Schwierigkeit, daß das Isotop mit $N = 88$, nämlich das Gd 152, im natürlichen Gemisch nur eine Häufigkeit von 0,20% besitzt. Alle spektroskopischen Erfahrungen haben gezeigt, daß bei Verwendung von photographischen Platten so schwache Komponenten interferometrisch nicht mehr festzustellen sind. Dementsprechend haben auch Klinkenberg⁶⁾,

¹⁾ P. F. A. Klinkenberg, *Physica* **11**, 327 (1945).

²⁾ G. Nöldeke u. A. Steudel, *Z. Physik* **137**, 632 (1954).

³⁾ G. Nöldeke, *Z. Physik* **143**, 274 (1955).

⁴⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, *Z. Physik* **92**, 148 (1934).

⁵⁾ P. Brix u. H. Kopfermann, *Z. Physik* **126**, 344 (1949).

⁶⁾ P. F. A. Klinkenberg, *Physica* **12**, 33 (1946).

Brix und Engler⁷⁾ und Suwa⁸⁾ bei ihren Untersuchungen des Gadoliniumspektrums nichts vom Isotop 152 gefunden und nicht einmal das Isotop 154, das mit 2,16% im natürlichen Gemisch vorhanden ist, mit Sicherheit festgestellt⁹⁾. Nur Murakawa¹⁰⁾ behauptet, bei Verwendung von natürlichem Gemisch sowohl die Komponente des Gd 154 als auch die des Gd 152 beobachtet zu haben. Wie im folgenden gezeigt wird, sind seine Aussagen bezüglich des Gd 154 vielleicht richtig, bezüglich des Gd 152 aber — wie erwartet — mit Sicherheit falsch. Die von uns in einem angereicherten Gd-Gemisch tatsächlich beobachtete extrem große Isotopieverschiebung zwischen den Komponenten von Gd 152 und Gd 154 ist um 30% größer als von Murakawa angegeben, und es ist auf Grund unserer Aufnahmen sicher, daß an der von ihm bezeichneten Stelle keine Komponente des Gadoliniums liegt.

Als unsere Messungen im grünen Teil des Gd-Spektrums abgeschlossen waren¹¹⁾, erschien eine Hyperfeinstrukturuntersuchung von Speck¹²⁾, der mit angereicherten Proben die Kernmomentaufspaltung der ungeraden Isotope des Gd (155 und 157) analysiert hat und dabei auch an einigen im Sichtbaren gelegenen Spektrallinien Isotopieverschiebungen angibt, die mit den von uns gefundenen sehr gut übereinstimmen. Im folgenden soll über unsere Untersuchungen berichtet werden.

Experimentelle Untersuchungen

Außer dem natürlichen Isotopengemisch standen uns einige aus Oak Ridge bezogene Gd-Oxydproben zur Verfügung, die teils fast reines Gd 160 bzw. Gd 158, teils stark angereichertes Gd 154 bzw. Gd 152 enthielten. Aus ihnen sind die in Tabelle 1 angegebenen Proben zusammengestellt worden, die bezweckten, einerseits den Sprung Gd 154—Gd 152, andererseits den Abstand Gd 160—Gd 158, der als Bezugsabstand möglichst gut festgelegt werden sollte, genau zu bestimmen.

Tabelle 1
Verwendete Gd-Isotopengemische (Häufigkeit in %)

Massenzahl A	160	158	157	156	155	154	152	Bemerkungen
a	22,0	25,0	15,6	20,4	14,7	2,2	0,2	natürliches Gemisch Oak-Ridge-Präparat
b	7,0	11,7	10,1	19,3	27,3	9,8	15,0	
c	~25	~12	~8	~15	~21	~8	~12	Mischungen von Oak-Ridge-Präparaten
d	~21	~14	~8	~16	~22	~8	~12	
e	~23	~16	~8	~15	~20	~7	~11	
f	~37	~37	~3	~5	~10	~8	—	

Die Versuchsanordnung bestand in üblicher Weise aus einer mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode, einem Steinheilschen Dreiprismenapparat als Vorzerleger und einem Fabry-Perot-Etalon. Die Strukturen wurden

⁷⁾ P. Brix u. H. D. Engler, Z. Physik **133**, 362 (1952).

⁸⁾ S. Suwa, J. Phys. Soc. Japan **8**, 377 (1953).

⁹⁾ Bei der ungeheuren Zahl der Gd-Linien muß man stets gewärtig sein, daß eine schwache Nachbarlinie, durch den Vorzerleger nicht getrennt, Komponenten vortäuscht, die erst bei starker Belichtung erscheinen und nicht zur untersuchten Linie gehören.

¹⁰⁾ K. Murakawa, Physic. Rev. **96**, 1543 (1954).

¹¹⁾ H. Kopfermann, L. Krüger u. A. Steudel, Naturwiss. **43**, 175 (1956).

¹²⁾ D. R. Speck, Physic. Rev. **101**, 1725 (1956).

auf Kodak-Platten aufgenommen und mit einem Komparator ausgemessen. Die sehr große Zahl der Spektrallinien und die kleinen verwendeten Substanzmengen (meist 0,1 bis 0,3 mg) erforderten bei Belichtungszeiten bis zu 6 Stunden relativ hohe Stromstärken (50 bis 150 mA). Die Verspiegelungen der Fabry-Perot-Platten bestanden aus 7 dielektrischen Schichten von ZnS und Kryolith, die ein Reflexionsvermögen von etwa 95% bei ausgezeichnete Transparenz besaßen. Die Linienbreiten im Grünen betrug je nach Stromstärke $\leq 0,03 \text{ cm}^{-1}$, im Violett $\leq 0,04 \text{ cm}^{-1}$. Als Trägergas der Hohlkathodenentladung wurde im Grünen Neon, im Violett Krypton benutzt.

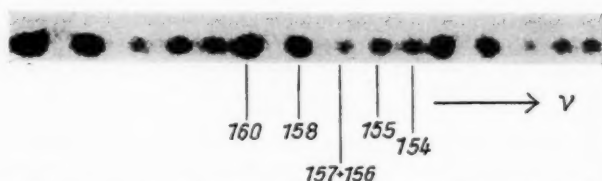


Abb. 1. Isotopieverschiebung in der Gd II-Linie $\lambda = 4170 \text{ Å}$ (11,380 mm Etalon, Isotopenmischung f)

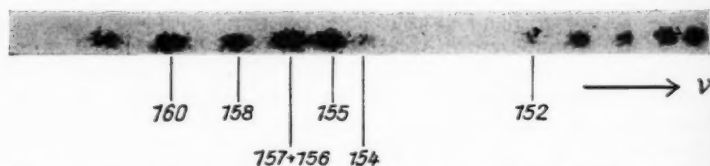


Abb. 2. Isotopieverschiebung in der Gd II-Linie $\lambda = 4170 \text{ Å}$ (5,986 mm Etalon, Isotopenmischung e)

In Abb. 1 und 2 sind Aufnahmen der Gd II-Linie $\lambda = 4170 \text{ Å}$, die am stärksten von allen beobachteten Linien aufspaltet, wiedergegeben, einmal mit einer Mischung, in der Gd 152 fehlt, zum anderen mit einer Probe, die alle Isotope in merklicher Häufigkeit enthält und den großen Sprung zwischen Gd 154 und Gd 152 zeigt.

Meßergebnisse

Unsere Meßergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Tabelle 2 berichtet über die Isotopieverschiebung von 9 im Grünen, Tabelle 3 über die Isotopieverschiebung von 10 im Blauen und Violett gelegenen Gd-Linien. Jeder der tabellierten Zahlenwerte stellt einen Mittelwert aus einer Reihe von Meßwerten dar, die mit verschiedenen Etalonabständen gewonnen wurden. Wie schon Suwa⁸⁾ bemerkt hat, beobachtet man im Gd-Spektrum in der Hauptsache zwei Aufspaltungstypen. Der eine zeichnet sich dadurch aus, daß die ungeraden Isotope infolge ihrer von Null verschiedenen Kernmomente merklich aufspalten und bei den verwendeten Gemischen einen ziemlich gleichmäßigen Untergrund ergeben, auf dem sich die geraden Isotope gut abzeichnen. Linien dieser Art sind also nur geeignet, Aussagen über die Verschiebung

Tabelle 2

Isotopieverschiebung in einigen grünen Gd I-Linien. Komponentenabstände in 10^{-3} cm^{-1} , bezogen auf Gd 160. (Das + -Zeichen bedeutet Verschiebung zu größeren Wellenzahlen. Es sind mittlere quadratische Fehler angegeben)

$\lambda [\text{\AA}]$	160	158	156	154	152
5015,04	0	$+42,1 \pm 1,5$	$+87,6 \pm 1,0$	$+145,7 \pm 1,1$	$+266,8 \pm 1,2$
5103,45	0	$+42,7 \pm 0,9$	$+86,9 \pm 1,0$	$+140,6 \pm 0,8$	$+262,6 \pm 0,7$
5155,85	0	$+40,0 \pm 1,8$	$+82,4 \pm 0,7$	$+131,4 \pm 1,2$	$+249,0 \pm 0,7$
5197,77	0	$+38,3 \pm 1,3$	$+77,8 \pm 0,9$	$+118,9 \pm 2,7$	$+234,4 \pm 1,2$
5217,48	0	$+33,9 \pm 1,0$	$+70,3 \pm 0,7$	$+113,8 \pm 1,3$	$+219,9 \pm 0,6$
5251,18	0	$+43,3 \pm 1,4$	$+85,7 \pm 1,1$	$+139,7 \pm 0,8$	$+264,7 \pm 1,0$
5283,08	0	$+40,9 \pm 1,5$	$+82,9 \pm 0,8$	$+131,6 \pm 2,1$	$+250,5 \pm 1,7$
5307,30	0	$+36,0 \pm 1,0$	$+74,0 \pm 1,2$	$+113,5 \pm 1,7$	$+222,0 \pm 2,2$
5617,91	0	$+36,7 \pm 1,0$	$+74,2 \pm 1,0$	$+113,1 \pm 1,2$	$+223,4 \pm 0,7$

Tabelle 3

Isotopieverschiebung in einigen blauen und violetten Gd I- und Gd II-Linien. Komponentenabstände in 10^{-3} cm^{-1} , bezogen auf Gd 160. In der dritten Spalte ist der Schwerpunkt der Komponenten Gd 156, Gd 157 aufgeführt. (Das + -Zeichen bedeutet Verschiebung zu größeren Wellenzahlen. Es sind mittlere quadratische Fehler angegeben)

$\lambda [\text{\AA}]$	160	158	157 + 156	155	154	152
2,71	0	$+71,7 \pm 0,7$	$+136,9 \pm 0,7$	$+194 \pm 4$	—	$+463,6 \pm 0,7$
2,86	0	$+72,9 \pm 0,7$	$+139,0 \pm 1,0$	—	—	$+473,9 \pm 2,1$
3,78	0	$+68,2 \pm 0,8$	$+130,6 \pm 2,2$	$+170,5 \pm 1,8$	$+210 \pm 1,3$	$+432,5 \pm 0,8$
3,85	0	$+59,2 \pm 0,9$	$+111,7 \pm 0,8$	$+154,5 \pm 0,9$	$+185 \pm 2$	$+363,9 \pm 1,3$
5,69	0	$+58,3 \pm 0,7$	$+111,1 \pm 1,0$	$+155 \pm 3$	$+196 \pm 5$	$+360,3 \pm 2,1$
7,12	0	$+61,0 \pm 0,7$	$+115,0 \pm 0,9$	$+155,0 \pm 1,6$	$+188 \pm 3$	$+372,7 \pm 1,3$
8,83	0	$+58,9 \pm 1,3$	$+112,8 \pm 1,0$	$+157,6 \pm 3,0$	—	$+362,8 \pm 2,0$
1,86	0	$+61,4 \pm 0,6$	$+116,8 \pm 0,8$	$+158,7 \pm 0,9$	—	$+383,3 \pm 0,6$
10,11 ¹³⁾	0	$+111,9 \pm 0,4$	$+213,1 \pm 0,6$	$+294,5 \pm 0,7$	$+366,4 \pm 0,6$	$+725,4 \pm 2,0$
12,00 ¹⁴⁾	0	$+77,0 \pm 0,8$	$+149,7 \pm 1,2$	—	—	$+452,5 \pm 2,0$

zwischen den geraden Isotopen zu machen, wobei man hoffen kann, durch Messung an möglichst vielen Linien den verschiedenen Einfluß benachbarter Komponenten der ungeraden Isotope wegzumitteln. Zu diesem Typus gehören die in Tabelle 2 angegebenen grünen Gd I-Linien. Ihre Gesamtaufspaltungen sind relativ klein. Der andere Linientypus, den die in Tabelle 3 verzeichneten blauen und violetten Gd I- und Gd II-Linien haben, zeigt bei den ungeraden Isotopen keine meßbare Kernmomentaufspaltung, so daß hier sowohl die geraden als auch die ungeraden Isotope nur je eine Komponente zum Gesamtbild einer Linie beitragen. Allerdings ist beim Gd 157 das „odd-even-stagierung“¹⁴⁾ so groß, daß bei diesen Linien die Komponente des Gd 157 nicht von der des Gd 156 getrennt werden konnte. Dadurch wird die Lage des Gd 156 etwas unsicher. Abgesehen davon sollte man aus dem blau-violetten Spektrum zuverlässigere Ergebnisse erwarten als aus dem grünen, nicht zuletzt auch deswegen, weil die Gesamtaufspaltungen der blau-violetten Linien zum Teil erheblich größer sind. Dies gilt im besonderen für die zwei vermessenen Gd II-Linien.

¹³⁾ Gd II-Linien.

¹⁴⁾ Vgl. H. Kopfermann, Kernmomente, 2. Aufl., Frankfurt a. M. 1956.

Wenn man möglichst genaue Auskünfte über die relative Isotopenlage haben will, so scheint es uns nach dem Gesagten angebracht, in erster Linie die Ergebnisse an den blau-violetten Linien zu berücksichtigen. Aus der gemessenen Komponentenbreite und aus dem bekannten Mischungsverhältnis von Gd 157 zu Gd 156 muß, unter Berücksichtigung der relativen Lage von Gd 156 im Grünen¹⁵⁾, der Schluß gezogen werden, daß, bezogen auf den Abstand Gd 160—Gd 158 = 1, die Komponente des Gd 156 bei 1,97, der Schwerpunkt von Gd 157 bei 1,82 liegt, da andernfalls eine merkliche Verbreiterung der gemeinsamen Komponente von Gd 156 und Gd 157 im blau-violetten Spektrum beobachtet werden müßte. Für die relative Isotopenlage halten wir die in Tabelle 4 aufgeführten Werte für die besten. Sie stimmen mit den von Speck¹²⁾ angegebenen sehr gut überein.

Tabelle 4
Relative Isotopenlage bezogen auf den Abstand Gd 160—Gd 158

N	96	94	93	92	91	90	88
A	160	158	157	156	155	154	152
relative Isotopenlage	0	1,00	1,82 $\pm 0,08$	1,97 $\pm 0,08$	2,63 $\pm 0,03$	3,27 $\pm 0,04$	6,27 $\pm 0,06$

In Abb. 3 sind die Werte von Tabelle 4 maßstabsgerecht aufgezeichnet. Aus ihnen wird deutlich, daß die Abstände der Paare Gd 160—Gd 158 und Gd 158—Gd 156 sehr genau äquidistant sind, während der Abstand Gd 156—

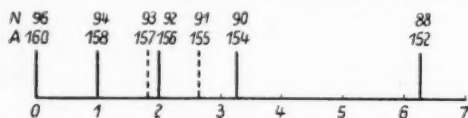


Abb. 3. Relative Isotopenlage.

Gd 154 um den Faktor 1,3, der Abstand Gd 154—Gd 152 um den Faktor 3 größer ist als der Vergleichsabstand Gd 160—Gd 158.

Auswertung der Meßergebnisse

Die Deutung der Abweichung der Isotopieverschiebung innerhalb der einzelnen Elemente von der Äquidistanz als Kernquadrupoleffekt¹⁶⁾ gestattet eine Abschätzung der Größe der bisher nicht bekannten Deformation des Gd 152-Kernes aus der beobachteten Verschiebung zu machen. Als De-

formationsparameter soll $\varepsilon = \frac{r(0) - r\left(\frac{\pi}{2}\right)}{r_0}$ verwendet werden, wobei der Kern als homogen geladenes Sphäroid durch

$$r(\vartheta) = r_0 \left[1 + \frac{2}{3} \varepsilon P_2(\cos \vartheta) \right] \quad (1)$$

definiert ist. Zwischen ε und dem „eingepprägten“ Quadrupolmoment Q_0 gilt bei den großen Deformationen der Gd-Kerne in guter Näherung die

¹⁵⁾ Dieser Wert (2,04) wurde aus Gemisch b (s. Tabelle 1) gewonnen.

Beziehung:

$$Q_0 = \frac{4}{5} Z r_0^2 \varepsilon (1 + 0,38 \varepsilon) \quad (Z = \text{Kernladungszahl}). \quad (2)$$

Die Termverschiebung δT eines Elektronenterms für ein benachbartes Isotopenpaar setzt sich zusammen aus:

$$\delta T = \delta T_K + \delta T_Q, \quad (3)$$

wobei δT_K die Isotopieverschiebung der geladenen Kernkugel und δT_Q die zusätzliche Verschiebung bedeutet, die durch die Änderung der Kerndeformation hervorgerufen wird. Dividiert man Gl. (3) durch die Isotopieverschiebung δT_{th} , die man aus der homogen geladenen Kernkugel errechnet unter der Annahme, daß der Kernradius $r_0 = R_0 A^{1/3}$ beträgt, wobei R_0 eine Konstante der Größenordnung 10^{-13} cm ist, so geht (3) über in:

$$\frac{\delta T}{\delta T_{th}} = \frac{C_{exp}}{C_{th}} = \frac{\delta T_K}{\delta T_{th}} + \frac{\delta T_Q}{\delta T_{th}}. \quad (4)$$

Das Verhältnis $C_{exp}/C_{th}^{14)}$, das sich aus den gemessenen Isotopieverschiebungen ergibt, ist von $N = 84$ bis $N = 96$ für die vier Elemente Nd, Sm, Eu und Gd in Abb. 4 eingetragen. Wie man sieht, paßt sich der Verlauf der Werte für Gd ausgezeichnet in den allgemeinen Verlauf der anderen Elemente ein.

$\delta T_Q/\delta T_{th}$ berechnet sich für $AA = 2$ zu¹⁵⁾:

$$\frac{\delta T_Q}{\delta T_{th}} = \frac{C_Q}{C_{th}} = \frac{1}{15} (2q + 3) A \delta(\varepsilon^2) + \frac{4}{945} (2q + 3)^2 A \delta(\varepsilon^3) \quad (5)$$

($q = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$, α = Feinstrukturkonstante).

C_Q/C_{th} ist positiv oder negativ, je nachdem ob die Kerndeformation mit wachsendem N zu- oder abnimmt. Aus dem allgemeinen Verlauf von C_{exp}/C_{th} im Bereich von $N = 82$ bis $N = 126$ ergibt sich, wenn man $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}$ cm setzt, als Mittelwert für $\delta T_K/\delta T_{th}$ der Wert 0,7.

Entnimmt man den Wert für ε (154) dem Q_0 -Wert, der sich aus dem Wirkungsquerschnitt für Coulomb-Anregung der Rotationsniveaus des Gd 154-Kerns oder aus den mittleren Lebensdauern dieser Niveaus zu ε (154) = 0,27, entsprechend einem $Q_0 = +6,3 \cdot 10^{-24}$ cm^{2 19)} errechnet, so bekommt

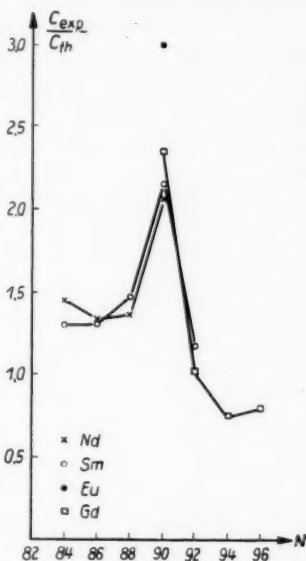


Abb. 4. C_{exp}/C_{th} als Funktion der Neutronenzahl N . Literatur: Nd²⁾, Sm¹⁶⁾, Eu¹⁷⁾, Gd¹⁷⁾

¹⁴⁾ P. Brix u. H. Kopfermann, Festschrift Akad. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. 1951, S. 17.

¹⁷⁾ P. Brix, Z. Physik **132**, 579 (1952).

¹⁸⁾ L. Wilets, D. L. Hill u. K. W. Ford, Physic. Rev. **91**, 1488 (1953).

¹⁹⁾ K. Alder, A. Bohr, T. Huus, B. Mottelson u. A. Winter, Rev. Mod. Phys. **28**, 432 (1956).

Gl. (4) die Form:

$$\frac{C_{\text{exp}}}{C_{\text{th}}} = 2,4 = 0,7 + 49 [\varepsilon^2(154) - \varepsilon^2(152)] + 15 [\varepsilon^3(154) - \varepsilon^3(152)]. \quad (6)$$

Daraus erhält man für $\varepsilon(152)$ den Wert 0,21 und damit aus (2) für das eingepreßte Quadrupolmoment des Gd 152²⁰⁾:

$$Q_0(152) \leq + 4,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die überlassenen Spektralapparate, der Akademie der Wissenschaften zu Heidelberg für die Bezahlung der Oak-Ridge-Präparate und Herrn cand. phys. S. Stotz für die Herstellung der Fabry-Perot-Verspiegelungen.

²⁰⁾ Da die nach dem gleichen Verfahren aus $Q_0(154)$ gewonnenen Q_0 -Werte der anderen Gd-Isotope als Funktion der Massenzahl wesentlich flacher verlaufen als die aus der Coulomb-Anregung gewonnenen, möchten wir den gefundenen Wert von $Q_0(152)$ nur als eine obere Grenze ansehen.

Heidelberg, I. Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1957.

Linienformen der magnetischen Protonenresonanzabsorption in kristallinen Flüssigkeiten

Von H. Lippmann und K.-H. Weber

Mit 11 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

An der homologen Reihe der Azoxy-phenol-di-p-n-alkyläther wurden Linienform und mittleres 2. Moment der magnetischen Resonanzabsorption der Protonen bestimmt. Innerhalb der kristallin-flüssigen Phase dieser Substanzen findet man eine ausgeprägte Feinstruktur der Linie, deren Breite und 2. Moment mit steigender Temperatur abnehmen. An den Schmelz- und Klärpunkten treten prägnante Linienformänderungen auf. Die im wesentlichen von den Methylprotonen herrührende Mittelkomponente wird bei den Homologen mitgerader Anzahl von C-Atomen in den Alkoxyketten im Gegensatz zu denen mit ungerader Anzahl nicht aufgelöst. Die smektische Phase des entsprechenden Heptyläthers, bei der der Ordnungszustand von der Vorgeschichte abhängt, verhält sich wie ein „flüssiger Kristall“, den man im Magnetfeld drehen kann, ohne daß sein Ordnungszustand dadurch zerstört wird. Dabei kann gezeigt werden, daß in der smektischen, wie auch in der nach höheren Temperaturen sich anschließenden nematischen Phase die Winkelverteilungsfunktion der Moleküllängsachsen in Richtung des Magnetfeldes ein Maximum haben muß.

Vorländer¹⁾ sowie Weygand und Gabler²⁾ haben eine große Anzahl organischer Verbindungen hergestellt, die kristallin-flüssige Eigenschaften besitzen. Diese Substanzen bilden in einem gewissen Temperaturbereich zwischen dem festen und dem isotrop-flüssigen Zustand enantiotrope oder monotrope Mesophasen, die auf Grund der durch die stäbchen- oder walzenförmige Gestalt ihrer Moleküle bedingten sterischen Behinderungen einen durch Parallelorientierung der Moleküllängsachsen charakterisierten Ordnungszustand zeigen, der sich allerdings normalerweise nur über kleinere Volumenelemente des Präparates erstreckt. Dadurch entstehen Anisotropien aller von der Molekülanordnung abhängigen physikalischen Eigenschaften. Infolge der diamagnetischen Anisotropie³⁾ kann das Präparat in genügend starken

¹⁾ D. Vorländer, „Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten“, Leipzig 1924.

²⁾ Vgl. hierzu die zusammenfassende Darstellung von W. Kast, Angew. Chem. **67**, 592 (1955).

³⁾ G. Foëx, L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 1912 (1925).

Magnetfeldern homogen orientiert werden⁴⁾. Abgesehen von dünnen Schichten der Größenordnung von 10^{-2} mm Dicke an den Gefäßwandungen verhält es sich dann wie ein optisch-einachsiger Kristall mit der optischen Achse in Feldrichtung⁵⁾. Die einzelnen Volumelemente des Präparates bleiben aber dabei wie bei den normalen isotropen Flüssigkeiten gegeneinander verschieblich. Bezüglich der Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle werden die nematischen und die smektischen Phasen⁶⁾ unterschieden. Die ersteren verfügen über einen Translationsfreiheitsgrad in Richtung der Moleküllängsachsen, der bei den letzteren wegfällt. In beiden Zuständen sind die Rotationen der Moleküle um die Längsachsen wenig, die um alle hierzu senkrechten Achsen jedoch stark behindert.

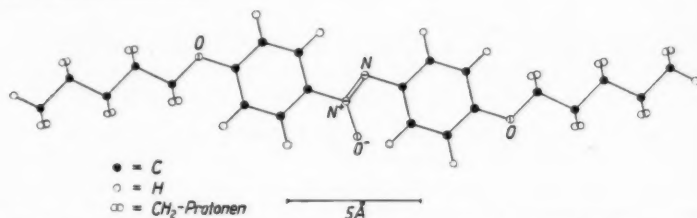


Abb. 1. Kerngerüst des Azoxy-phenol-di-p-n-amyloxyäthers als Beispiel für die untersuchten Homologen

Wir haben die magnetische Protonenresonanz an der homologen Reihe der Azoxy-phenol-di-p-n-alkyloxyäther (Abb. 1) untersucht. Bei der Kernresonanz werden Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus beobachtet, die unter dem Einfluß eines senkrecht zum starken magnetischen Gleichfeld H_0 angelegten hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes der Frequenz $\omega = \gamma H_0$ (γ = gyromagnetisches Verhältnis) induziert werden⁷⁾. Breite und Struktur der entstehenden Resonanzlinie hängen von der Art und der Größe der kernmagnetischen Wechselwirkungen ab (vgl. hierzu^{8) 9)} insofern, als sich dem äußeren Magnetfeld am Ort irgendeines Kernspins ein von den magnetischen Nachbarn herrührendes Zusatzfeld überlagert. Für den Fall eines starren Gitters, wie es beim festen Aggregatzustand bei hinreichend niedrigen Temperaturen auftritt, läßt sich nach der Theorie von Van Vleck¹⁰⁾ für Dipolwechselwirkungen eine mittlere quadratische Feldabweichung, das sogenannte mittlere 2. Moment der Linienformfunktion $g(H)$

$$\overline{\Delta H^2} = \int_0^\infty g(H) (H - H_0)^2 dH \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty g(H) dH = 1 \quad (1)$$

als Funktion der Abstände der Kernspins und der Winkel zwischen den Verbindungsachsen und der Richtung des äußeren Magnetfeldes berechnen.

⁴⁾ W. Maier, G. Barth, H. E. Wiehl, Z. Elektrochem. **58**, 674 (1954).

⁵⁾ Einen zusammenfassenden Bericht über die physikalischen Eigenschaften der kristallinen Flüssigkeiten gibt W. Kast, Z. Elektrochem. **45**, 184 (1939).

⁶⁾ Vgl. z. B. H. Zocher, Physik. Z. **28**, 790 (1927).

⁷⁾ F. Bloch, Physic. Rev. **70**, 460 (1946).

⁸⁾ E. R. Andrew, „Nuclear Magnetic Resonance“, Cambridge 1955.

⁹⁾ A. Lösch, „Kerninduktion“, Leipzig 1957 (erscheint demnächst).

¹⁰⁾ J. H. Van Vleck, Physic. Rev. **74**, 1168 (1949).

Für den Fall einer isotropen Flüssigkeit lassen sich nach der Theorie von Bloembergen, Purcell und Pound¹¹⁾ die in der phänomenologischen Theorie der Kernresonanz⁷⁾ als empirische Konstanten eingeführten Relaxationszeiten T_1 und T_2 aus einer Analyse der zeitlich statistisch schwankenden lokalen Felder als Funktion einer Korrelationszeit τ_c berechnen. Darunter versteht man allgemein diejenige Zeit, in der eine merkliche Änderung des auf einen Kernspin wirkenden lokalen Feldes stattfindet. Im Gegensatz zum festen Zustand, bei dem als Folge der hier zu erwartenden langen (beim ideal starren Gitter unendlich großen) Korrelationszeiten breite Linien auftreten, die häufig eine ausgeprägte Struktur besitzen, ergibt der flüssige Zustand im allgemeinen schmale Linien wegen der sehr kleinen Werte von τ_c (Größenordnung 10^{-12} s), die eine wirksame Ausmittelung der inter- und intramolekularen Dipolwechselwirkungsanteile im Hamiltonoperator verursachen.

Aus dieser Gegenüberstellung ergibt sich sowohl für die Kernresonanztheorie selbst, als auch für das Verständnis der Struktur der Mesophasen unmittelbar ein Interesse an den Linienformen der magnetischen Kernresonanz im kristallin-flüssigen Zustand, da dieser nach den bisherigen Befunden eine Zwischenstellung einnimmt. Die ersten qualitativen Untersuchungen¹²⁻¹⁵⁾ lieferten für das *p*-Azoxyanisol im nematischen Zustand eine Absorptionslinie mit ausgeprägter Triplettstruktur, ähnlich der in unserer in Abb. 2 wieder-

gegebenen Aufnahme. Der Abstand der äußeren Komponenten erwies sich dabei für Feldstärken oberhalb 4 kG innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig von der Feldstärke. Eine qualitative Deutung der Linienform wurde auf Grund der allein in Betracht kommenden kernmagnetischen Dipolwechselwirkungen gegeben. Im Verlaufe unserer experimentellen Untersuchungen wurde eine Arbeit von Jain, Lee und Spence¹⁶⁾ bekannt, in der diese aus Messungen an *p*-Azoxyanisol, das in der Methylgruppe deuteriert war, zeigen konnten, daß das äußere Dublett den

Benzolprotonen, die Mittelkomponente — abgesehen von einem kleinen Temperaturintervall unterhalb des Klärpunktes — den Protonen der Methylgruppe zugeschrieben werden muß. Es ergab sich eine mit wachsender Temperatur abnehmende Größe der Aufspaltung δH (Abstand der äußeren Komponenten, (Abb. 2)). Die in¹⁶⁾ durchgeführte Linienformanalyse, die von einer Verteilung isolierter, starrer 2-Spin-Systeme (Protonenpaare in 2,3- bzw. 5,6-Stellung des Benzolkerns) ausgeht, führt zu einer Winkelverteilungsfunktion der Moleküllängsachsen, die bei etwa 42° gegen die Richtung des orientierenden Magnetfeldes ein scharfes Maximum besitzt. Nach unserer Auffassung steht dieses Ergebnis in Wider-

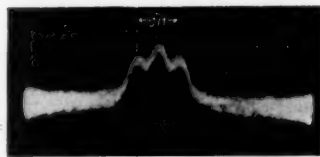


Abb. 2. Oszillographische Aufnahme der Resonanzabsorptionslinie aus der kristallin-flüssigen Phase des *p*-Azoxyanisols

¹¹⁾ N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Physic. Rev. **73**, 679 (1948).

¹²⁾ R. D. Spence, H. A. Moses, P. L. Jain, J. chem. Physics **21**, 380 (1953).

¹³⁾ P. L. Jain, H. A. Moses, J. C. Lee, R. D. Spence, Physic. Rev. **92**, 844 (1953).

¹⁴⁾ R. D. Spence, H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. chem. Physics **21**, 1891 (1953).

¹⁵⁾ R. Ewing, J. C. Lee, Physic. Rev. **94**, 1411 (1954).

¹⁶⁾ P. L. Jain, J. C. Lee, R. D. Spence, J. chem. Physics **23**, 878 (1955).

spruch zu den bisher aus optischen, dielektrischen und Röntgenuntersuchungen⁵⁾ erhaltenen Resultaten, die eine Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen in Richtung des Magnetfeldes ergeben. Die in der nematischen Phase des p-Azoxyanisols beobachtete ausgeprägte Struktur, verbunden mit der verhältnismäßig geringen Linienbreite, die im allgemeinen für den kristallinen Zustand nicht charakteristisch ist, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß infolge der durch die vorhandenen Freiheitsgrade möglichen Molekülbewegungen die intermolekularen kernmagnetischen Dipolwechselwirkungen stark reduziert werden. Dadurch ist es erlaubt, für die Berechnung des 2. Momentes der Linien als elementare Wechselwirkungszelle das Einzelmolekül oder sogar geeignet gewählte Gruppen des Moleküls zugrunde zu legen. Es besteht die Aussicht, daß der Vergleich zwischen den unter Zugrundelegung bestimmter Molekülmodelle und eines geeigneten Maßes für den Ordnungsgrad theoretisch berechneten Linienformen und 2. Momenten mit den entsprechenden experimentellen Daten zu Informationen über den Ordnungszustand (Winkelverteilungsfunktion, mittlere Schwingungswinkel) in Abhängigkeit von der Temperatur einerseits und über Fragen der Struktur der Alkoxyketten der untersuchten Moleküle andererseits führt.

Im folgenden wird über einige experimentelle Meßergebnisse berichtet; diese werden qualitativ diskutiert. Die quantitative Auswertung und die daraus sich ergebenden Schlußfolgerungen sollen in nachfolgenden Arbeiten mitgeteilt werden.

Apparatur

Ein Blockdiagramm des verwendeten Kernresonanzspektrometers zeigt Abb. 3. Die in einem zylindrischen, dünnwandigen, abgeschmolzenen Ampullenglas von 7 mm Außendurchmesser befindliche Substanz ist mit möglichst gutem Füllfaktor im Inneren einer kleinen HF-Spule untergebracht, die Bestandteil eines auf die Larmorfrequenz abgestimmten Parallelresonanzkreises ist. Dieser ist wahlweise bei Autodyntrieb¹⁷⁾ selbsterregt, bei Brückenbetrieb fremderregt. In beiden Fällen wird das Kernresonanzsignal durch die als Folge der Energieabsorption durch die Kernspins hervorgerufene Verminderung der Kreisgüte nachgewiesen¹⁸⁾ ¹⁹⁾. Der Autodynempfänger wurde wegen seiner etwas höheren Empfindlichkeit zum ersten Aufsuchen der Resonanzlinien benutzt. Die Registrierung der Linienformen selbst erfolgte im Brückenbetrieb, da mit dem Autodyn eine über längere Zeiten stabile Einstellung genügend kleiner HF-Spannungen, die zur Vermeidung von Sättigungseinflüssen notwendig sind, auf Schwierigkeiten stößt. Die von einem quarzgesteuerten Sender gespeiste HF-Brücke ist eine Differentialbrücke²⁰⁾ mit zwei auf die Meßfrequenz abgestimmten Parallelresonanzkreisen, die einen sukzessiven Phasen- und Amplitudenabgleich ermöglicht, und bei deren Aufbau auf elektrische und mechanische Stabilität größter Wert gelegt werden mußte. Wir haben gewöhnlich mit einem Brückenungleichgewicht von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ gearbeitet. Das starke Magnetfeld wird in der üblichen Weise durch ein niederfrequentes Wechselfeld der Amplitude H_m moduliert, dessen Fre-

¹⁷⁾ N. J. Hopkins, Rev. sci. Instrum. **20**, 401 (1949).

¹⁸⁾ A. Lösche, Exp. Techn. d. Phys. **1**, 19, 69, 128 (1953).

¹⁹⁾ H. Pfeifer, Ann. Physik (6) **15**, 311 (1955).

²⁰⁾ G. E. Pake, J. chem. Physics **16**, 327 (1948).

quenz (40 Hz) möglichst niedrig gewählt werden muß, um Abweichungen vom „Grenzfall langsamen Durchgangs“⁽²¹⁾ zu vermeiden. Am Ausgang der Differentialbrücke erscheint dann das Kernresonanzsignal als niederfrequente Modulation des zur Messung benutzten hochfrequenten Trägers mit im allgemeinen sehr geringem Modulationsgrad. Die Störmodulation des Senders

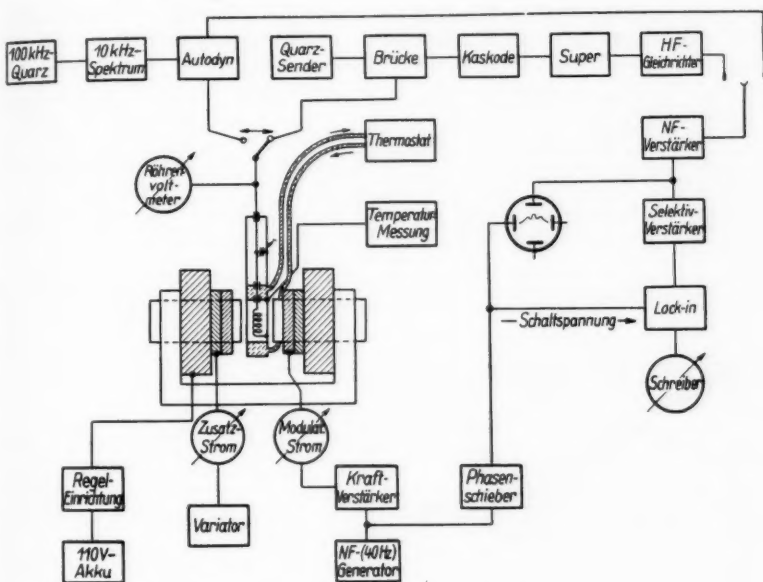


Abb. 3. Blockdiagramm zum Kernresonanzspektrometer

wird nach Maßgabe des Brückenabgleiches reduziert. Gleichzeitig erlaubt der niedrige hochfrequente Ausgangspegel eine beträchtliche HF-Verstärkung. Das sich ergebende Signal-Rausch-Verhältnis hängt von der Dimensionierung der Brückenelemente und von der Rauschzahl des Verstärkers ab und kann somit durch Verwendung einer rauscharmen Verstärkereingangsschaltung (Kaskode) wesentlich verbessert werden. Erfahrungsgemäß wird trotzdem das Signal-Rausch-Verhältnis bei Empfang breiter Kernresonanzlinien so klein, daß eine integrale oszillographische Beobachtung (H_m groß gegen die Linienbreite) infolge der erforderlichen großen Bandbreite B des Gesamtverstärkers keine quantitative Auswertung mehr gestattet. In solchen Fällen wählt man H_m so klein, daß die Amplitude der entstehenden Signalmodulation an jeder Stelle der Linie mit möglichst guter Näherung die erste Ableitung der Resonanzlinie nach dem Feld wiedergibt. Dieses sogenannte differentielle Abtastverfahren ermöglicht es, die Bandbreite B soweit zu erniedrigen, daß das zu $B^{-1,2}$ proportionale Ausgangs-Signal-Rausch-Verhältnis auf einen zu

⁽²¹⁾ B. A. Jacobsohn, R. K. Wangness, Physic. Rev. **73**, 942 (1948).

quantitativen Auswertungen erforderlichen Wert gebracht werden kann. Um eine Übersteuerung der einzelnen Verstärkerstufen durch das Rauschen zu vermeiden, muß die Einengung des Bandes schrittweise erfolgen. Die Niederfrequenzverstärkung wird zu diesem Zweck auf einen RC-Verstärker (Bandbreite 3 kHz) und einen diesem über einen Tiefpaß (100 Hz) nachgeschalteten Selektivverstärker (1,5 Hz) verteilt. Die Signalausgangsspannung des letzteren wird im Lock-in-Verstärker²²⁾ in eine mit einem Drehschreiber registrierbare Gleichspannung phasenempfindlich umgesetzt mit einer Ausgangszeitkonstante, die regelbar ist zwischen 0,3 und 180 sec.

Die Existenzbereiche der untersuchten kristallin-flüssigen Phasen liegen bei Temperaturen von $+70^\circ$ bis $+170^\circ$ C. Um diese Temperaturen mit der erforderlichen Konstanz und Homogenität über die gesamte Probe zu erzeugen, wurde die in Abb. 4 gezeigte Meßzelle verwendet. Sie besteht aus einer durch einen Deckel verschließbaren Messingdose von 60 mm Außendurchmesser und 20 mm Höhe, die von einem allseitig geschlossenen Messinghohlring umgeben ist, in dessen Innerem die Temperierflüssigkeit eines Umwälzthermostaten strömt. Im Zentrum der Dose befindet sich — in das Innere eines Calit-Hohlzylinders gewickelt — die HF-Spule, deren eines Ende mit

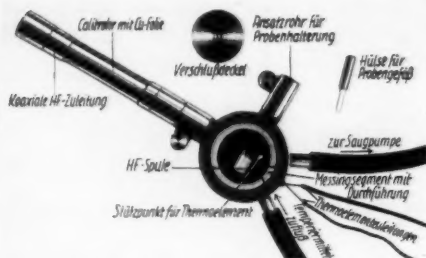


Abb. 4. Meßzelle für Temperaturen bis $+170^\circ$ C

auf diese Weise gemessenen Temperatur übereinstimmt, bis auf eine kleine Differenz, die durch die unvermeidliche asymmetrische Wärmeableitung, z. B. über die HF-Zuleitung entstehen kann. Der metallische Aufbau der Meßzelle ist durch die erforderliche Abschirmung der Spule gegen äußere Störfelder und durch die Ausschaltung von Protonenresonanzen im Spulenstreufeld (Thermostatenmittel) bedingt. Die Meßzelle ist unter Zwischenlegung dünner Asbestscheiben zwischen den Polkernen des Magneten eingespant, um mechanische Erschütterungen zu vermeiden, und steht über eine mechanisch einwandfreie Steckverbindung mit einer zum Gehäuse der HF-Brücke führenden starren Koaxialleitung in Verbindung.

Die Messung der Thermospannung erfolgt in einer Kompensationsschaltung, welche Temperaturänderungen bis auf $\pm 0,1^\circ$ C genau im ganzen Temperaturgebiet zwischen 0° und $+170^\circ$ C zu messen gestattet. In derselben Größenordnung liegt auch die erreichte Temperaturkonstanz. Die absolute Meß-

²²⁾ H. Lippmann, Exp. Techn. d. Phys. **1**, 1 (1953).

genauigkeit der Temperatur ist zwar etwas kleiner, was aber für die vorliegenden Untersuchungen von geringerer Bedeutung ist.

Als Magnet diente ein durch eine Akkumulatorenbatterie gespeister Elektromagnet mit 200 mm Polkerndurchmesser. Die bei einer Spaltbreite von 22 mm und einer Feldstärke von 7750 G vorhandene Inhomogenität über den Bereich der Probe beträgt etwa 0,05 G. Diese Auflösung ist ausreichend, um eine ins Gewicht fallende Inhomogenitätsverbreiterung auch der schmalsten vorkommenden Linienkomponenten zu vermeiden. Die zeitliche Konstanz des Feldes während der Dauer der Registrierung einer Linie (etwa 10 bis 20 min) muß von entsprechender Größenordnung ($\leq 10^{-5}$) sein. Diese Forderung ist wegen der zeitlichen Abnahme der Batterie-EMK und der durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Widerstandsänderungen ohne eine zusätzliche Regelanordnung nicht zu erfüllen. Mit dem Elektromagneten wurde ein geeigneter kleiner Hilfsmagnet in Serie geschaltet. In seinem Feld wird mit einer unabhängigen Autodynempfangsapparatur, deren Frequenzkonstanz für diesen Zweck ausreicht, ein Protonenabsorptionssignal aus wäßriger FeCl_3 -Lösung differentiell beobachtet. Die auf diese Weise sehr empfindlich meßbare Abweichung der Feldstärke von dem durch die Autodynfrequenz festgelegten Sollwert wird als Steuergröße für eine elektronische Regelung des zu beiden Magneten in Serie liegenden Vorwiderstandes benutzt. Bis auf größenordnungsmäßig sehr viel kleinere Abweichungen, die auf beispielsweise durch Temperaturschwankungen bedingte Änderungen in der linearen Strom-Feld-Beziehung zurückzuführen sind, wird zugleich mit der Feldstärke des Hilfsmagneten auch die des Hauptmagneten geregelt.

Zur Registrierung von Resonanzlinien muß das Magnetfeld genügend langsam und zeitlich linear über den Bereich der gesamten Resonanz variiert werden. Hierzu trägt der Magnet ein Zusatzspulenpaar, das von dem zeitlich linear veränderlichen Ausgangstrom eines elektronischen Variators²³⁾ (Gutowsky, Meyer und McClure) versorgt wird. Die für den Betrieb des Variators erforderliche Bezugsspannung wird von einer Anodenbatterie über ein von einem Synchronmotor angetriebenes Präzisionspotentiometer abgegriffen; durch Zwischenschaltung eines Getriebes mit veränderbarer Untersetzung wird die Abtastgeschwindigkeit der jeweils durch das verfügbare Signal-Rausch-Verhältnis bestimmten Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers angepaßt. Die Variation des Feldes erfolgt dabei in Schritten von 3 bis maximal 9 mG.

Die Auswertung der registrierten Resonanzlinien hinsichtlich der zweiten Momente und gegebenenfalls der Aufspaltung von Komponenten erfordert eine möglichst genaue Messung von Feldstärkedifferenzen der Größenordnung 1 G und darunter bei absoluten Werten der Feldstärke von mehreren Kilogaß. Zu diesem Zweck wird die auf dem Registrierstreifen vorgegebene Abszissenskala auf Stromeinheiten (mA) des Zusatzstromes übertragen. Dies geschieht durch Ausmessung der zu bestimmten Zusatzstromdifferenzen gehörenden Abszissenlängen auf dem Registrierstreifen, indem bei bestimmten, über den gesamten Variationsbereich gleichmäßig verteilten, durch eine Kompensationsschaltung festgelegten und empfindlich kontrollierbaren Zusatzstromwerten Marken auf das Meßwerk des Drehschreibers getastet werden.

²³⁾ H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, R. E. McClure, *Rev. sci. instrum.* **24**, 644 (1953).

Dieses Verfahren wird für jede der verwendeten Abtastgeschwindigkeiten durchgeführt.

Die einmalig zu bestimmende Spulenkonstante (G/mA) der Zusatzspulen wurde in folgender Weise ermittelt:

Durch Vergleich mit einem 10 kHz-Normalfrequenzspektrum der Form $(m \cdot 100 \pm n \cdot 10)$ kHz, das aus einer 100 kHz-Normalfrequenzquelle abgeleitet wird, kann der Autodynempfänger nacheinander auf beliebig viele exakt festgelegte äquidistante Frequenzen f_n eingestellt werden. Hat man also passende Frequenzen f_n und f_{n+v} ausgesucht und zu diesen nacheinander Zusatzspulenströme $J_{z,n}$ und $J_{z,n+v}$ so eingestellt, daß jeweils die differentiell aufgenommenen Protonenabsorptionssignale aus FeCl_3 -Lösung genau in Resonanzmitte stehen, dann ergibt sich die diesen Strömen entsprechende Feldstärkedifferenz zu

$$|H_{z,n} - H_{z,n+v}| = \frac{2\pi v \cdot 10^4}{\gamma}$$

Da die Spulenkonstante $k = H_z/J_z$ sehr kritisch von der Spaltbreite abhängt, ist die Genauigkeit von k ($\pm 2\%$) im wesentlichen durch die Reproduzierbarkeit der Einstellung der Spaltbreite bestimmt.

Die Amplitude H_m des Modulationsfeldes braucht, da sie lediglich in eine Korrekturgröße eingeht, nicht mit sehr großer Genauigkeit gemessen zu werden. Es ist jedoch infolge der durch den metallischen Aufbau der Zelle bedingten beträchtlichen Abschirmwirkung wichtig, die Messung von H_m am Ort der Probe auszuführen. H_m wurde aus der in einer Induktionsspule bekannter Windungsfläche induzierten und mit einem Meßverstärker gemessenen Wechsellspannungsamplitude berechnet.

Auf die detaillierte Beschreibung der einzelnen Geräte muß im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden²⁴⁾.

Ergebnisse

Die Protonenresonanzabsorptionslinien, über die im folgenden berichtet wird, wurden in jedem Falle bei so kleinen Hochfrequenzfeldstärken H_1 aufgenommen, daß sich bei weiterer Verkleinerung von H_1 keine Änderung der Linienform mehr ergab. Die entsprechenden Spannungen am Meßkreis waren $\leq 0,1 \text{ V}_{\text{eff}}$. Das 2. Moment wurde nach der aus (1) folgenden Formel

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{1}{3} \frac{\int_0^\infty g'(H) (H - H_0)^3 dH}{\int_0^\infty g'(H) (H - H_0) dH} \quad (2)$$

direkt aus der differentiellen Kurve $g'(H)$ bestimmt. In Ermangelung eines Stieltjes-Planimeters haben wir die Integrale in (2) nach einer Streifenmethode numerisch ausgewertet. Aus den für beide Signalhälften unabhängig bestimmten $\overline{\Delta H^2}$ -Werten wurde der Mittelwert gebildet. Die mitgeteilten Werte sind mit einem mittleren Fehler von $\pm (5 \dots 8\%)$ behaftet. Dieser große Fehler erklärt sich aus der Tatsache, daß die g' -Werte der äußeren Flanken, die den Hauptbeitrag zu $\overline{\Delta H^2}$ liefern, infolge des Rauschens und anderer

²⁴⁾ Einige Angaben über den elektronischen Aufbau mit Schaltbildern s. ⁹⁾.

unvermeidbarer Störungen mit nur geringer relativer Genauigkeit bestimmt werden können. Die Modulationskorrektur $H_m^2/4^{25}$, die bei den differentiellen Linien im kristallin-flüssigen Zustand maximal $0,03 \text{ G}^2$, bei den Festkörperlinien maximal $0,3 \text{ G}^2$ betrug, wurde in Abzug gebracht.

Vor jeder Meßreihe wurde die untersuchte Substanz bis einige Grade über den Klärpunkt erhitzt und bei eingeschaltetem Magnetfeld in die kristallin-flüssige Phase abgekühlt.

Die ausgeprägteste Linienstruktur im kristallin-flüssigen Zustand zeigt die Grundsatzsubstanz der homologen Reihe, das p-Azoxyanisol (Abb. 5), das — wie auch die anderen untersuchten Homologen mit Ausnahme des Heptyläthers — nur eine kristallin-flüssige Phase, und zwar eine nematische, besitzt. Im isotrop-flüssigen Zustand wird eine relativ schmale, für Flüssigkeiten typische Linie beobachtet, die nicht differentiell abgetastet werden kann und deren integrale Form der in Abb. 9a für den Heptyläther dargestellten ähnlich ist. Beim Unterschreiten des Klärpunkts nimmt die Linienbreite sprunghaft zu, und es entsteht ein Linien-triplett (Abb. 5a). Bei weiterer Temperaturerniedrigung wird eine kontinuierliche Zunahme des Abstandes der äußeren Komponenten, der Breite der einzelnen Linienkomponenten, des 2. Moments und der Auflösung der einzelnen Komponenten beobachtet. Die Auflösung markiert sich kritisch in der Höhe des vorletzten Extremums der Ableitungskurve. Das letztere

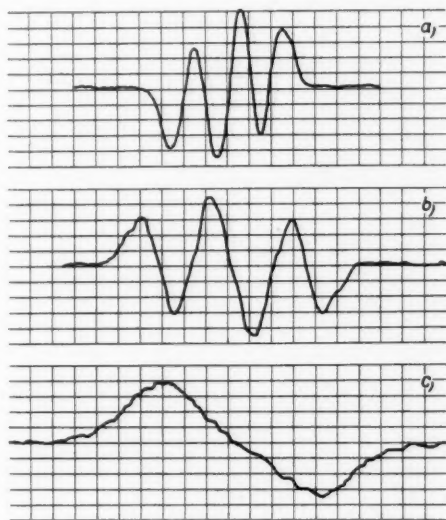


Abb. 5. Ableitung der Absorptionslinie von p-Azoxyanisol: a) nematisch, $+136,0^\circ \text{ C}$, $\overline{\Delta H^2} = 0,82 \text{ G}^2$; 1 Abszisseneinheit = $0,59 \text{ G}$; b) nem., unterkühlt, $+99,3^\circ \text{ C}$, $\overline{\Delta H^2} = 2,08 \text{ G}^2$, 1 Abszisseneinheit = $0,59 \text{ G}$; c) fest, $+30^\circ \text{ C}$, $\overline{\Delta H^2} = 5,9 \text{ G}^2$, 1 Abszisseneinheit = $0,94 \text{ G}$

erkennt man noch deutlicher beim Vergleich der Abb. 6a und 6b am Beispiel des Amyläthers. Die kristallin-flüssigen Schmelzen sind zum Teil sehr weit unterkühlbar. Beim Erstarren ändert sich die Linienform wieder sprunghaft, indem Linienbreite und 2. Moment zunehmen und die Auflösung in einzelne Linienkomponenten verschwindet (Abb. 5c).

Aus der folgenden Tabelle geht die Änderung des Wertes von $\overline{\Delta H^2}$ beim Übergang von der kristallin-flüssigen in die kristallin-feste Phase hervor,

²⁵ E. R. Andrew, *Physic. Rev.* **91**, 425 (1953).

wobei die einzelnen Homologen durch die Zahl N der C-Atome in einer Alkoxkette gekennzeichnet sind.

Qualitativ erklärt sich die beobachtete Zunahme von ΔH^2 beim Kristallisieren aus der durch das Einfrieren von molekularen Beweglichkeiten bedingten

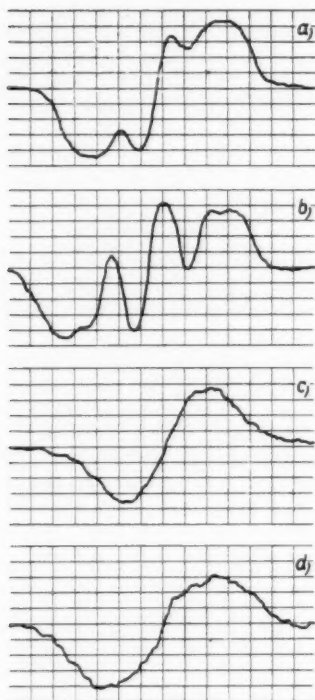


Abb. 6. Ableitung der Absorptionslinie von Azoxy-phenol-di-p-n-amylläther: a) nematisch, $+122,0^\circ \text{C}$, $\Delta H^2 = 1,23 \text{ G}^2$, 1 Abszisseneinheit = $0,58 \text{ G}$; b) nem., $+75,0^\circ \text{C}$, $\Delta H^2 = 3,89 \text{ G}^2$; 1 Abszisseneinheit = $0,94 \text{ G}$; c) Zwischenzustand (wachsartig), $+62,5^\circ \text{C}$, $\Delta H^2 = 2,64 \text{ G}^2$, 1 Abszisseneinheit = $0,94 \text{ G}$; d) fest, $+59,7^\circ \text{C}$, $\Delta H^2 = 16,8 \text{ G}^2$, 1 Abszisseneinheit = $2,06 \text{ G}$

zugeordnet werden, sondern enthält Beiträge von den CH_2 -Protonen der Alkoxketten, die näherungsweise, d. h. bei Vernachlässigung der zwischen den Protonen benachbarter CH_2 -Gruppen auftretenden Spin-Spin-Wechselwirkungen, ebenfalls ein Dublett ergeben müssen. Lediglich beim p-Azoxy-

N	Kr.-flüssig		Kr.-fest	
	$T [^\circ \text{C}]$	$\Delta H^2 [\text{G}^2]$	$T [^\circ \text{C}]$	$\Delta H^2 [\text{G}^2]$
1	90,3	2,3	80,5	5,8
2	129,3	4,2	90,0	5,3
4	98,6	4,0	91,7	6,3
5	75,0	3,9	59,7	16,8
6	81,6	4,9	32,4	8,9
7	80,1	4,5	69,0	11,6
7 (azo-)	100,9	2,4	95,3	14

stärkeren Wirksamkeit der kernmagnetischen intermolekularen Wechselwirkungen. Die dadurch vergrößerte Linienbreite der Einzelkomponenten führt dazu, daß sie nicht mehr aufgelöst werden können.

Die geschilderte Temperaturabhängigkeit findet sich qualitativ bei allen von uns untersuchten Verbindungen einschließlich des entsprechenden Azo-Heptylläthers wieder. Für die Temperaturabhängigkeit des 2. Moments zeigt dies Abb. 7.

Ein etwas abweichendes Verhalten in der festen Phase zeigen das Azoxyphenetol ($N=2$) und der Azoxy-heptylläther ($N=7$); bei diesen ist eine Mittelkomponente angedeutet, die aber mit abnehmender Temperatur allmählich verschwindet.

Vergleicht man jetzt die Linienform aus der nematischen Phase des p-Azoxyanisols mit derjenigen der anderen homologen Verbindungen, z. B. des Amylläthers (Abb. 6a, b), so erkennt man bei diesen deutlich eine Zunahme der Breite der äußeren Komponenten. Das führt dazu, daß die einzelnen Komponenten nicht mehr völlig aufgelöst werden. Das äußere Dublett kann hier im Gegensatz zum p-Azoxyanisol nicht mehr den als isolierte 2-Spin-Systeme aufgefaßten Protonenpaaren am Benzolkern allein

Lipp
phen
sche
dess
Prot
zige
vork
Gru
den
I
gest
diffe
form
ten
schli
tylä
sche
dem
gebn
jenig
bei d
der
Alko
die
p-Az
wes
tone
zuzu
kom
ausg
gera
breit
ment
nente
Verb
rader
sein
unge
quan
des 2
keit
ermö
Alko
bei d
Zust
mitte
geord
28
Wend
identi

phenetol beobachtet man im unteren Teil des Existenzbereichs der nematischen Phase ein gerade noch aufgelöstes zusätzliches Dublett (Abb. 8b), dessen Aufspaltung kleiner ist und das mit einiger Wahrscheinlichkeit dem Protonenpaar der einzigen in der Alkoxykette vorkommenden CH_2 -Gruppe zugeordnet werden kann.

Der in Abb. 8 dargestellte Vergleich der differentiellen Linienformen aller untersuchten Homologen einschließlich des Azoheptylathers in der nematischen Phase führt zu dem interessanten Ergebnis, daß bei denjenigen Verbindungen, bei denen die Anzahl N der C-Atome in einer Alkoxykette gerade ist, die — in Analogie zum p-Azoxyanisol — im wesentlichen den Protonen der Methylgruppe zuzuordnende Mittelkomponente viel weniger ausgeprägt ist als bei ungeradem N . Die Linienbreite und das 2. Moment der Mittelkomponente müssen daher bei Verbindungen mit geradem N merklich größer sein als bei solchen mit ungeradem N ²⁶). Eine quantitative Berechnung

des 2. Moments der um ihre C_3 -Achse rotierenden Methylgruppe in Abhängigkeit von dem Winkel, den die C_3 -Achse mit der Moleküllängsachse bildet, ermöglicht es, bestimmte Aussagen über die Struktur und Beweglichkeit der Alkoxyketten zu prüfen. Aus der relativ großen Breite der Mittelkomponente bei den Verbindungen mit geradem N geht hervor, daß man den nematischen Zustand — abgesehen von einem nur kleinen Temperaturintervall in unmittelbarer Nachbarschaft des Klärpunktes — offenbar nicht als eine Mischung geordneter Mikrobereiche mit einer isotropen Flüssigkeit auffassen darf, da

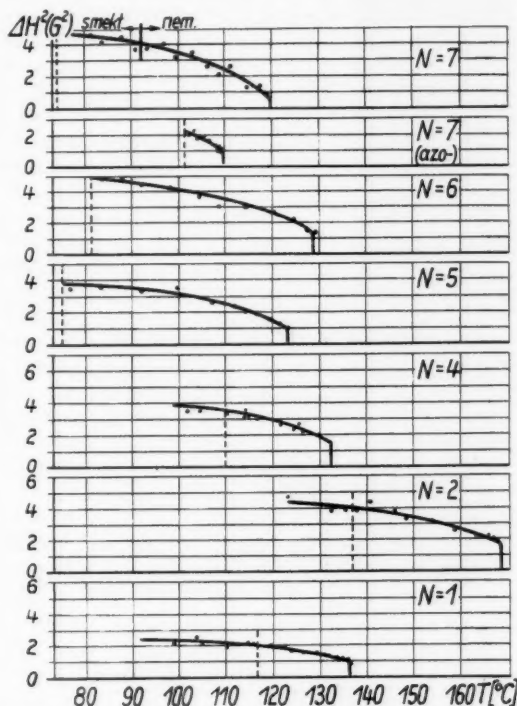
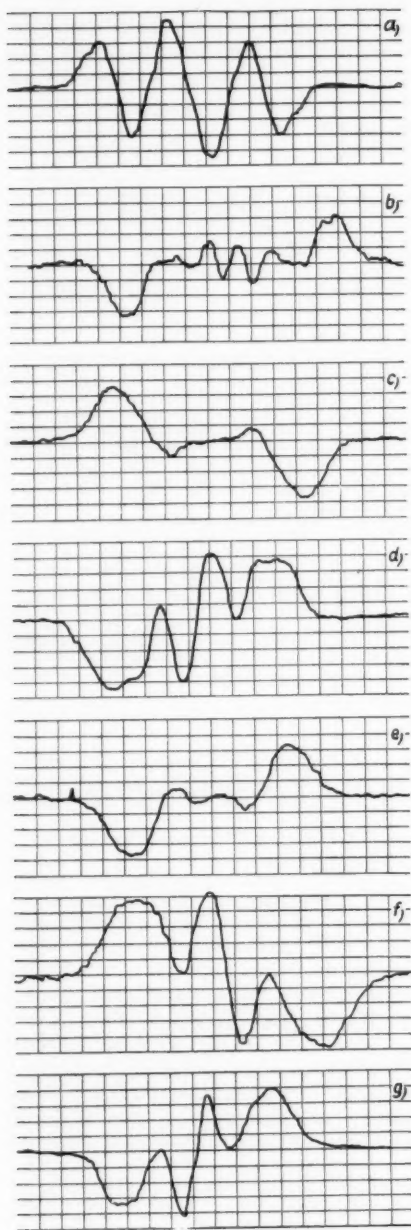


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des mittleren 2. Moments ΔH^2 im kristallin-flüssigen Bereich für die untersuchten Homologen des p-Azoxyanisols. N bedeutet die Anzahl der C-Atome in einer Alkoxykette. Die senkrechten gestrichelten Linien geben jeweils die Schmelzpunkte an

²⁶) Der Fall $N = 2$ (Abb. 8b) steht hierzu nicht in Widerspruch, da der gemessene Wendepunktsabstand der Mittelkomponente nicht mit deren wirklicher Linienbreite identisch ist, was man am besten an der integrierten Kurve erkennt.



anderenfalls eine deutlich ausgeprägte, schmale Mittelkomponente auftreten müßte²⁷⁾.

Der Azoxy-phenol-di-p-n-heptyläther geht beim Abkühlen aus der isotropflüssigen Phase (integrale Linienform s. Abb. 9a) bei $+120^\circ\text{C}$ zunächst in eine nematische Phase über (Abb. 9b), innerhalb der sich die Linie mit abnehmender Temperatur kontinuierlich verbreitert (Abb. 9c). Bei $+92^\circ\text{C}$ schließt sich eine smektische Phase an. Man erkennt eine geänderte Linienform (Abb. 9d), während das 2. Moment keine im Rahmen der Meßgenauigkeit wahrnehmbare Änderung erfährt (vgl. Abb. 7). An diesem Beispiel wird die Bedeutung von Kernresonanzuntersuchungen für die Feststellung von Phasenumwandlungen noch einmal veranschaulicht.

In diesem Zusammenhang konnten wir beim Abkühlen des Amyläthers aus der nematischen Phase im Temperaturgebiet zwischen $+75^\circ$ und $+62,5^\circ\text{C}$ einen bisher nicht beschriebenen Zwi-

Abb. 8. Alternierende Linienformen der homologen Reihe der Azoxy-phenol-di-p-n-alkyläther (N = Zahl der C-Atome in einer Alkoxykette). a) $N = 1$, $+99,3^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,59\text{ G}$; b) $N = 2$, $+129,3^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,74\text{ G}$; c) $N = 4$, $+98,6^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,74\text{ G}$; d) $N = 5$, $+75,0^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,94\text{ G}$; e) $N = 6$, $+81,6^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,94\text{ G}$; f) $N = 7$, $+93,4^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,74\text{ G}$; g) Azophenol-di-p-n-heptyläther ($N = 7$), $+100,9^\circ\text{C}$, 1 Absz. E. = $0,74\text{ G}$.

²⁷⁾ Die auch bei Verbindungen mit geradem N kurz unterhalb des Klärpunktes beobachtete schmale Mittelkomponente können wir nicht mit Sicherheit auf heterophasen Fluktuationen zurückführen, da wir den Grad der zu diesem Zwecke notwendigen Temperaturhomogenität innerhalb der Probe nicht kontrollieren konnten.

schenz
ähnlich
zweites
des fes
der ne
Präpar
tiert so
der Li
der Mo
einges
noch n
malen
erwäh

We
des A
daß A
die sm
ein fü
in kri
smekt
lations
Längs
Zustan
ein gr
dies n
küle
nismu
molek
St
Aufse
unabh
feld e
Abb.
kleine
bei de
tische
keiner
smekt
orient
seit l
ständig
smekt
nema
Magn

28
entsch
ob sich
dungen
29
42, 53

schenzustand feststellen, dessen Linienform (Abb. 6c) ähnlich der des festen Zustandes ist (Abb. 6d). Ihr zweites Moment liegt jedoch weit unter dem Werte des festen Zustandes und sogar noch unter demjenigen der nematischen Phase, ein Zeichen dafür, daß das Präparat nicht mehr homogen in Feldrichtung orientiert sein kann. Jedoch sind — wie auch der Vergleich der Linienformen zeigt — die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle im Vergleich zur nematischen Phase mehr eingeschränkt. Andererseits kann aber die Verfestigung noch nicht soweit fortgeschritten sein wie in der normalen kristallinen Phase. Makroskopisch besitzt der erwähnte Zwischenzustand eine wachsartige Konsistenz.

Wenden wir uns nun wieder der smektischen Phase des Azoxy-heptyläthers zu, so folgt aus der Tatsache, daß ΔH^2 beim Übergang von der nematischen Phase in die smektische nicht merklich größer geworden ist, ein für die Deutung der Kernresonanzerscheinungen in kristallinen Flüssigkeiten wichtiger Hinweis. Die smektische Phase stellt durch den Wegfall des Translationsfreiheitsgrades der Moleküle in Richtung ihrer Längsachse gegenüber der nematischen Phase einen Zustand höherer Ordnung dar, für den grundsätzlich ein größerer Wert für ΔH^2 zu erwarten ist. Da sich dies nicht bestätigt, muß man die Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen²⁸⁾ als maßgeblichen Mechanismus für die Reduktion der kernmagnetischen intermolekularen Wechselwirkungen ansehen.

Stellt man die smektische Phase durch direktes Aufschmelzen aus der festen Phase her, so ergibt sich unabhängig davon, ob beim Aufschmelzen das Magnetfeld eingeschaltet ist oder nicht, die Linienform der Abb. 10, deren 2. Moment mit $2,8 \text{ G}^2$ wesentlich kleiner ist als das 2. Moment ($4,5 \text{ G}^2$) der Linie, die bei derselben Temperatur beim Abkühlen aus der nematischen Phase im Magnetfeld beobachtet wurde. Auf keinen Fall ist die durch Aufschmelzen gewonnene smektische Phase homogen in Feldrichtung orientiert. Dadurch wird noch einmal der schon seit langem bekannte Befund^{29) 6)} direkt bestätigt, daß sich eine homogen orientierte smektische Schmelze nur durch Einfrieren der nematischen (bzw. isotropen) Schmelze im Magnetfeld herstellen läßt.

²⁸⁾ Es läßt sich mit Hilfe der Kernresonanz nicht entscheiden, ob das Molekül als Ganzes rotiert oder ob sich die beiden Molekülhälften um die $N-C_{ar}$ -Bindungen drehen.

²⁹⁾ V. Fréedericksz, A. Repiewa, Z. Physik 42, 532 (1927).

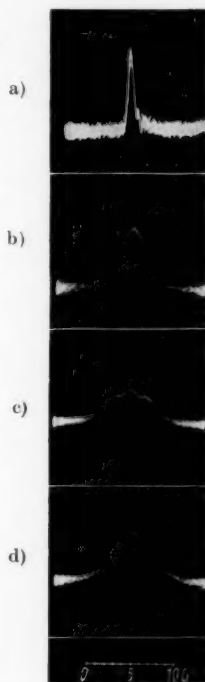


Abb. 9. Einfluß von Phasenumwandlungen auf die Linienform. Integrale Absorptionslinie von Azoxyphenol-di-p-n-heptyläther: a) isotr.-fl. $+123^\circ \text{C}$, b) nem., $+119,1^\circ \text{C}$, c) nem., $+92,5^\circ \text{C}$, d) smekt., $+88,5^\circ \text{C}$. (a) ist nicht maßstabsgerecht dargestellt)

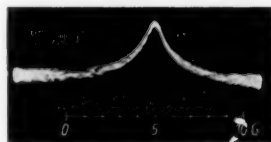


Abb. 10. Absorptionslinie von Azoxyphenol-di-p-n-heptyläther in der smektischen Phase (80°C) nach Aufschmelzen aus dem festen Zustand

Diese Tatsache, die sich wahrscheinlich durch die hohe Viskosität der smektischen Schmelzen erklärt, sollte es auch gestatten, die Richtung der einmal durch Einfrieren im Magnetfeld gewonnenen Vorzugsorientierung in bezug auf die Richtung des Magnetfeldes H_0 willkürlich zu ändern, indem man die zylindrische Probe mit Hilfe einer dafür geeigneten Drehvorrichtung, die in das Ansatzrohr für die Probenhalterung (vgl. Abb. 4) eingesetzt werden kann, um ihre senkrecht zum Feld stehende Symmetrieachse dreht. Einen Vergleich der in dieser Weise gewonnenen differentiellen Absorptionslinien für einen Winkel von 0° bzw. 90° zwischen Vorzugsrichtung und Magnetfeld H_0 zeigt Abb. 11. Mit wachsendem Winkel nehmen der Abstand der äußeren Komponenten und der Wert von ΔH^2 von $4,5 \text{ G}^2$ bei 0° bis auf $1,8 \text{ G}^2$ bei 90° ab. Bei weiterer Vergrößerung des Winkels nimmt ΔH^2 wieder zu und erreicht bei

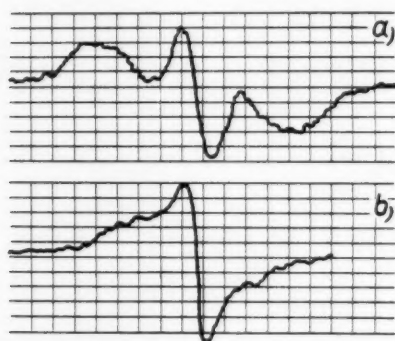


Abb. 11. Differentielles Absorptionssignal in der smektischen Phase des Azoxy-phenoldi-p-n-heptyläthers bei $+80,1^\circ \text{ C}$. Vorzugsrichtung bei a) parallel ($\Delta H^2 = 4,5 \text{ G}^2$), bei b) senkrecht ($\Delta H^2 = 1,8 \text{ G}^2$) zur Richtung des Magnetfeldes H_0 . 1 Absz. E. = $0,74 \text{ G}$

des Azoxy-heptyläthers bei Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen führt unter der plausiblen Annahme freier oder wenig behinderter Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen (vgl. ³⁰⁾) zu der Abhängigkeit

$$\Delta H^2 \sim (3 \cos^2 \theta - 1)^2, \quad (3)$$

wobei θ der Winkel zwischen Moleküllängsachse und Richtung des Magnetfeldes H_0 ist.

Nehmen wir zunächst an, daß beim Einfrieren sämtliche Moleküllängsachsen zueinander parallel sind, dann folgt aus unserem Drehversuch, daß die Moleküllängsachsen in der smektischen Phase auch zur Richtung des Magnetfeldes H_0 parallel sind, da nach (3) ΔH^2 für $\theta = 0$ ein Maximum hat, welches wirklich beobachtet wird. Infolgedessen müssen auch in der homogen orientierten nematischen Phase die Moleküllängsachsen dem Felde parallel ge-

³⁰⁾ J. G. Powles, H. S. Gutowsky, J. chem. Physics **21**, 1695, 1704 (1953).

richtet sein, da sich beim Übergang nematisch \rightarrow smektisch offensichtlich keine Änderung von $\overline{\Delta H^2}$ und damit auch keine Änderung der Orientierung ergibt. Die Schlußfolgerungen sind qualitativ auch dann noch richtig, wenn man die in Wirklichkeit auftretenden Abweichungen von der vollkommenen gegenseitigen Parallelorientierung der Einzelmoleküle in Form einer geeigneten Verteilung und eines geeigneten Schwankungsmaßes in Rechnung setzt.

Diese Tatsachen sind von Wichtigkeit für die Deutung der an den Resonanzlinien aus der nematischen Phase gemessenen Werte für das 2. Moment $\overline{\Delta H^2}$ und die Aufspaltung δH (= Abstand der äußeren Linienkomponenten der integralen Absorptionskurve) sowie deren Temperaturabhängigkeit. Berechnet man nämlich $\overline{\Delta H^2}$ für parallel zum Magnetfeld H_0 orientierte Moleküle, z. B. für p-Azoxyanisol, so ergibt sich bei Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen mit Sicherheit ein Wert, der größer als 5 G^2 sein muß, während man für δH den Wert $5,76 \text{ G}$ erhält. Das Experiment ergibt selbst für die niedrigste, durch Unterkühlung erreichte Temperatur ($90,3^\circ \text{C}$) $\overline{\Delta H^2} = 2,3 \text{ G}^2$ bzw. $\delta H = 4,0 \text{ G}$. Mit wachsender Temperatur nehmen diese Werte — wie erwähnt — noch weiter ab. Auch für die Homologen sind die theoretischen $\overline{\Delta H^2}$ -Werte durchweg größer als die größten in der kristallinen flüssigen Phase gemessenen.

Es bleibt einer eingehenderen theoretischen Untersuchung vorbehalten, durch Einführung einer physikalisch sinnvollen Winkelverteilungsfunktion für die Moleküllängsachsen bzw. durch Berücksichtigung der sterisch behinderten Winkelschwankungen der Einzelmoleküle die experimentellen Werte zu erklären und damit auch die Temperaturabhängigkeit der Linienform in der nematischen Phase verständlich zu machen.

Wir danken besonders Herrn Prof. Dr. W. Maier, Freiburg i. Br., für die Überlassung der Versuchssubstanzen und für wertvolle Hinweise, Herrn Prof. Dr. A. Lösche, Leipzig, für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele fördernde Diskussionen.

Leipzig, Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1957.

Über die Auswertung ferromagnetischer Gesteinsmessungen

Von W. Gerlach und J. Kranz

Mit 2 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Unter Benutzung normaler ferromagnetischer Messungen und Beziehungen wird die spezifische Magnetisierung und die Konzentration ferromagnetischer Teilchen in unmagnetischen Trägern, z. B. Gesteinen ermittelt.

1. Die übliche Methode zur Untersuchung schwach-ferromagnetischer Gesteinsproben ist die ballistische Messung der Magnetisierung herausgeschnittener Stäbe. Man erhält dann eine flachliegende schmale Hystereseschleife mit sehr niedrigen Werten der Sättigung J_{∞} (≈ 1 CGS), der Remanenz R_{∞} (Größenordnung Prozent) und der Suszeptibilität χ ($\approx 10^{-3}$); alle Werte werden so berechnet, als ob die Probe einheitlich wäre; gesichert wird entsprechend dem Formfaktor der Probe. Diese Daten sagen nichts aus; es kann z. B. die Probe aus einer Substanz mit sehr kleiner spezifischer Magnetisierung und anomalen Eigenschaften oder aus einzelnen kleinen stark ferromagnetischen Teilchen in unmagnetischer Masse bestehen.

2. Bei vielen Untersuchungen¹⁾ über die Magnetisierung von Pulvern, von Proben mit ausgeschiedenen ferromagnetischen Teilen und von Mischkristallen aus einer ferromagnetischen und einer nicht-ferromagnetischen Komponente (z. B. Ni—Cu) wurden Erfahrungen über den wahren Entmagnetisierungskoeffizienten gesammelt. Man kann experimentell beliebig hohe Werte für den Entmagnetisierungsfaktor finden (100 und mehr!), wenn man z. B. unmagnetische Proben mit kleinen magnetischen Einsprengungen als einheitlich betrachtet (was man bei Gesteinen zunächst ja nicht weiß); aber solche N -Werte sind physikalisch sinnlos. Die Abhängigkeit der richtigen Werte N_i („innere Entmagnetisierung“) von der ferromagnetischen Dichte oder Raumerfüllung α und der Form der Teilchen ist l. c. gegeben. Diese sind so groß gegenüber dem geometrischen N , daß die äußere Probenform ganz gleichgültig ist.

3. Veranlassung für die folgende Untersuchung war die Veröffentlichung der Dissertation von Herrn M. Tröster²⁾ über die Magnetisierung verschieden-

¹⁾ J. Kranz in W. Köster, Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungskurve. Verlag J. Springer 1956, S. 180—187.

²⁾ München, Naturwiss. Fakultät 1956. Geophysikal. Institut Professor Dr. H. Reich.

artiger Gesteine. Aus ihnen werden Prismen von rund 8 cm Länge und 6 cm² Querschnitt geschnitten; weil $N_{\text{geom}} \approx 0,1$ und die gemessene pauschale Magnetisierung in einigen hundert Oerstedt nur ~ 1 CGS ist, wird die Scherung vernachlässigt; dabei ist aus Schliffbildern bekannt, daß die Proben nur sehr kleine ferromagnetische Einschlüsse haben, volumenmäßig um 1%. Damit werden die angegebenen J - und α -Werte bedeutungslos, was allein schon daraus sofort zu ersehen ist, daß die J_{∞} -Werte (magnetisches Moment pro Volumeinheit der ferromagnetischen Substanz) angenähert proportional der Konzentration gefunden werden, während J_{∞} doch eine Materialgröße ist!

Die gemessenen Magnetisierungskurven haben die Form der Abb. 1; Sättigung wurde nie erreicht, weil die angewendeten Felder zu klein waren. Um diese zu ermitteln, nimmt der Verfasser $\alpha = \Delta J / \Delta H$ aus der Neukurve, extrapoliert aus dem angenähert gradlinigen Abfall der α , H -Kurve das Sättigungsfeld für $\alpha = 0$ und schätzt hieraus durch graphische Integration J_{∞} . Wie genau diese Abschätzung ist, kann nicht angegeben werden, aber selbst wenn sie 10% falsch ist, macht das auf die folgenden Überlegungen nicht viel aus.

Wir haben uns die Frage gestellt, ob aus diesen gemessenen (bzw. schätzungsweise berechneten) Werten absolute Angaben über die volumenmäßig sehr geringen ferromagnetischen Komponenten zu erhalten sind.

4. Wir legen unserer Auswertung folgende zwei zumindest wahrscheinliche Annahmen zugrunde:

- a) die wahre Remanenz beträgt 50% der Sättigung;
- b) der „innere“ Entmagnetisierungsfaktor beträgt $N_i = \frac{4\pi}{3} = 4,2$, d. h. die ferromagnetischen Einsprengungen haben im Mittel Kugelform und α liegt bei 0,01. Die Auswertung erfolgt so:

Auf der Ordinate sind die gemessenen Magnetisierungswerte J' CGS aufgetragen, auf der Abszisse das angelegte äußere Feld. J'_{∞} ist die vom Verfasser extrapolierte Sättigung. Man zieht durch den Ordinatenpunkt $\frac{1}{2} J'_{\infty}$ die Horizontale bis zum rückläufigen Ast der Hysteresekurve, ihre Länge ist $H^* = H J_R$, woraus mit $N = 4,2$ der richtige Magnetisierungswert der (50-prozentigen) Remanenz und die richtige spezifische Sättigung $J_{\infty} = 2 J_R$ folgt. Das Verhältnis $\alpha = \frac{J'_{\infty}}{J_{\infty}} \cdot 100$ ist der magnetisch ermittelte Prozentgehalt der ferromagnetischen Substanz in der Gesteinsprobe. Die Tabelle enthält eine solche Auswertung der Trösterschen Messungen. Spalten 2, 7 und 9 geben seine Zahlen, Spalte 6 den von ihm aus Schliffbildern berechneten Volumenanteil der als ferromagnetisch angesehenen Teilchen. Spalten 4 und 8 geben die Zahlen unserer Auswertung, Spalte 5 das aus ihnen berechnete α , das mit dem gemessenen sehr gut stimmt.

Abb. 2 zeigt für die verschiedenen Proben die Magnetisierung in Abhängigkeit von α_{beob} . Während die Messungen des Verfassers eine verständliche Abhängigkeit zeigen (punktierte Gerade), ergibt sich aus unserer Berechnung

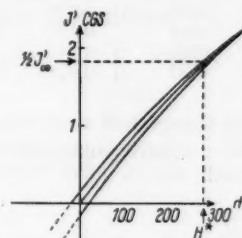


Abb. 1. Teil einer Hysteresekurve und Berechnungslinien

Tabelle

1 Probe Nr.	2 J' CSG	3 H^*	4 J_∞	5 α	6 α_{teob}	7 α'	8 α	9 H_c
6241	5,3	265	126	4,2	4,8	10^{-3}	6	10
6238	2,6	230	110	2,36	2,2	$5 \cdot 10^{-3}$	5,5	20
6248	3,3	255	120	2,7	2,4	$6 \cdot 10^{-3}$	6	10
6246	1,5	170	82	1,75	1,7	$4 \cdot 10^{-3}$	2	20
6244	0,15	163	77	0,19	0,2	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,5	75
6245	0,13	135	64	0,2	2(?)	$2 \cdot 10^{-4}$	0,8	45
6237	0,073	172	82	0,09	—	$3,6 \cdot 10^{-4}$	2	20

Unabhängigkeit vom Gehalt, aber zwei verschiedene Gruppen, welche zeigen, daß die ferromagnetische Substanz in den Gesteinen 6241, 6238, 6248 nicht gleich der in 6246, 6244, 6245, 6237 ist; hierfür werden auch geologische

Gründe gegeben. Die α -Werte haben jetzt vernünftige Größen, die kleinsten haben die beiden Proben mit der höchsten Koerzitivkraft.

5. Diese Auswertung verlangt keine anderen Meßdaten, als Feldstärke in Oersted und CGS-Werte für die pauschale Magnetisierung J' , also eine geeichte Induktionsspule und bekannten Probenquerschnitt; zu messen ist in diesen Einheiten nur die Sättigung und der rückläufige Teil bis zur Koerzitivkraft. Wir haben angenommen, daß der wahre innere Entmagnetisierungsfaktor (αN_i bei Kranz, l. c.) etwa gleich 4,2 sei. Diese Annahme ist letzten Endes auch nicht erforderlich. Wir haben nämlich die Erfahrung gemacht, daß die Steigung des rückläufigen Hystereseastes bei der Koer-

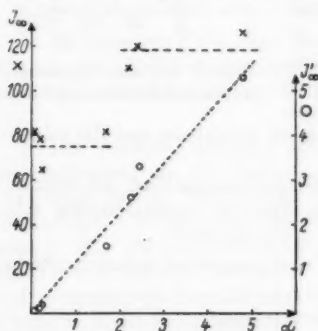


Abb. 2. Berechnete spezifische Magnetisierung des ferromagnetischen Anteils von Gesteinen in Abhängigkeit von der Raumerfüllung. (7 verschiedenartige Gesteinsproben)

zitivkraft nahe gleich dem wahren Entmagnetisierungsfaktor ist; in den Trösterschen Messungen liegt dieser αN_i -Wert um den angenommenen Wert 4 (genauer sind die Messungen nicht).

6. Zur Prüfung wurden an ferromagnetischen Nickel-Pulverproben verschiedener Form und Packung bei bekannter spezifischer Magnetisierung J_∞ und bekannter Raumerfüllung α gemessen: J_∞ , R' , H_c und N_i (bzw. αN_i). In der vorstehend beschriebenen Art wurden aus $\frac{1}{2} J'_\infty \cdot \alpha \cdot N_i = H^*$ das J_∞ berechnet; es ergaben sich Werte zwischen 420 und 520 CGS, während der gemessene Wert 475 CGS war.

Wir glauben, daß diese einfache Auswertung bei einem Minimum an leicht ausführbaren Messungen Aufschlüsse über die spezifische Magnetisierung feinverteilter Teilchen und ihren Volumenanteil in Gesteinen gibt.

München, I. Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1957.

9
H_e
10
20
10
—
20
75
45
20

Messungen der Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der thermischen und der Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien und Gesteinen

Von F. G. Houtermans, E. Jäger¹⁾, M. Schön²⁾ und H. Stauffer

Mit 7 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Leuchtcurven der Thermolumineszenz verschiedener natürlicher, kristalliner Materialien wurden bei künstlicher Anregung mit β -Strahlen bei Aufheizgeschwindigkeiten von etwa 56°C pro Sekunde gemessen und mit den Leuchtcurven der natürlichen Thermolumineszenz verglichen. Hieraus lassen sich interessante Schlüsse über die Strahlungsgeschichte und die thermische Geschichte natürlicher Kristalle ziehen.

Die quantitative Aufnahme der Leuchtcurven („glow-curves“) der Thermolumineszenz ist seit langer Zeit ein Hilfsmittel der Materialuntersuchung isolierender Kristalle. Diese Methode wurde, soweit uns bekannt ist, zuerst von O. R. Frisch³⁾ und Urbach⁴⁾ im Laboratorium von Karl Przibram verwendet und wurde später vielfach zur Untersuchung der verschiedenen Tiefen von Elektronenhaftstellen (electron traps) in Kristallgittern angewandt. Eine zusammenfassende Darstellung der Anwendung dieser Methode, insbesondere zum Studium der Strahlungsgeschichte natürlicher Mineralien für die Zwecke der Geologie, Mineralogie und Geochronologie, aber auch zur Untersuchung von keramischen Stoffen, Gläsern, Katalysatoren usw. geben z. B. Farington Daniels, C. A. Boyd und D. F. Saunders⁵⁾, sowie Daniels in dem von H. Faul herausgegebenen Buch „Nuclear Geology“⁶⁾. Dabei wurde durchwegs das zu untersuchende Material vor einer Photozelle oder einem Photomultiplier mit Aufheizgeschwindigkeiten von etwa 0,8°C pro Sekunde von Zimmertemperatur auf 500°C erwärmt. Dies hatte zur Folge, daß nur verhältnismäßig intensiv thermolumineszierende Stoffe, d. h. Stoffe, welche entweder relativ hohe Strahlungsdosen erhalten haben oder sehr strahlungsempfindlich sind, der quantitativen Messung zugänglich waren.

¹⁾ Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern.

²⁾ Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule München.

³⁾ O. R. Frisch, Wien. Ber. IIa, 136, 57 (1927).

⁴⁾ F. Urbach u. G. Schwarz, Wien. Ber. IIa, 139, 483 (1930).

⁵⁾ F. Daniels, Ch. A. Boyd und D. F. Saunders, Science 117, 343ff. (1953).

⁶⁾ H. Faul, Nuclear Geology, New York 1954.

Sehr viel höhere Leuchtintensitäten lassen sich erzielen, indem die Aufheizgeschwindigkeit erhöht wird. Dies geschah gelegentlich zum Zwecke rein qualitativer Untersuchungen dadurch, daß das Mineralpulver auf eine erhitzte Platte gestreut wurde⁷⁾. Doch lassen sich auf diese Weise die Leuchtkurven nicht quantitativ erfassen. Der Zweck dieser Note ist, eine Methode anzugeben, die es erlaubt, bei Aufheizgeschwindigkeiten von etwa 40–80°C pro Sekunde die Leuchtkurven quantitativ zu erfassen und der Messung zugänglich zu machen.

Apparatur

Die zu untersuchende Substanz wird in Pulverform auf ein durch eine Feder gespanntes Stahlblech von 0,05 mm Dicke und geeigneter Form aufgetragen. Dies geschieht in der Regel dadurch, daß das Blech mit einem Bindemittel (z. B. Silikonlack) bestrichen und die Substanz darauf gestreut wird. Was nicht am Bindemittel haftet, wird weggeblasen. Für die meisten Versuche erwies sich diese Methode, wie durch wiederholte künstliche Bestrahlung gezeigt werden konnte, als innerhalb 6–10% reproduzierbar.

Das eingespannte Blech wird etwa 2 cm unter der Photokathode eines Photomultipliers (RCA 5819) in einem lichtdichten Gehäuse angebracht und durch einen Stromstoß von 40 A während einer Dauer von 5–10 Sekunden erhitzt. Beim Einsetzen der thermischen Rotglut bei etwa 400° wird der Heizstrom abgeschaltet. Der Strom des Photomultipliers steuert über einen Gleichstromverstärker die Vertikalablenkung eines DC-Kathodenstrahloszillographen, während die Horizontalablenkung durch eine Sägezahnspannung mit einer Periode von etwa 5–10 Sekunden gesteuert wird. Der so erhaltene zeitliche Verlauf der Leuchtintensität wird von der Oszillographenröhre aufgezeichnet und photographiert. Die Reproduzierbarkeit der Aufheizgeschwindigkeit wurde durch Temperaturmessungen geprüft. Gelegentlich wurde für die Steuerung der Horizontalablenkung auch der Widerstand des Bleches, das dabei als Widerstandsthermometer benutzt wird, verwendet. Die

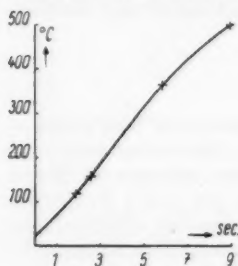


Abb. 1. Temperatur als Funktion der Aufheizzeit

Linearität des Temperaturanstiegs und ihre Reproduzierbarkeit, wurde durch Eichung der Widerstandskurve mittels bekannter Schmelzpunkte von geeigneten Eichsubstanzen geprüft. Abb. 1 gibt die Zeitabhängigkeit der Temperatur wieder. Mit einem Zeitgeber wurden bei diesem Meßverfahren Zeitmarken in Intervallen von einer Sekunde gegeben, in dem der Oszillographenstrom in jeder Sekunde für etwa $\frac{1}{20}$ Sekunde abgeschaltet wurde. Das Intervall von einer Sekunde entspricht dabei einem Temperaturintervall von 60°C.

Theoretische Behandlung des Einflusses der Aufheizgeschwindigkeit

Gelegentlich war befürchtet worden, daß durch die hier gewählte hohe Aufheizgeschwindigkeit die Form der Glow-Kurve gegenüber denjenigen, die bei geringer Aufheizgeschwindigkeit aufgenommen werden, verzerrt

⁷⁾ Vgl. z. B. H. Steinmetz, private Mitteilung.

werden und sich nicht wie bei diesen die Höhe und Zahl der Elektronenhaftstellen gegebener enregetischer Tiefe berechnen lassen würde. Der experimentelle Vergleich von natürlichen Glow-Kurven und solchen nach künstlicher Bestrahlung wurde gemeinsam mit Herrn Luchner durchgeführt und ergab vollständige Analogie zwischen den bei 0,5° pro Sekunde und 60° pro Sekunde erhaltenen Glow-Kurven⁸⁾.

Rechnerisch haben für das vereinfachte Ein-Zentren-Modell Randall und Wilkins⁹⁾ die Form der Abklingkurven und der Glow-Kurven berechnet. Unter Verallgemeinerung der in den folgenden Formeln auftretenden Konstante s gelten bei einheitlicher Traptiefe Formeln allgemein für Reaktionen erster Ordnung der Elektronen, bei nicht einheitlicher Traptiefe jedoch neue, wenn kein „rehapping“ vorliegt (M. Schön, Techn.-Wissensch. Abhandl. Osram, Bd. 7, im Druck). Ist $n_0(E)$ die Anzahl der besetzten Traps in dem Energieintervall einer Tiefe zwischen E und $E + dE$, so ist bei konstanter Temperatur T der zeitliche Verlauf der Abklingkurve der Leuchtintensität I gegeben durch

$$I(t) = \int_0^{\infty} n_0(E) s e^{-\frac{E}{kT}} e^{-st} e^{-\frac{E}{kT}} dE. \quad (1)$$

Bei linearer Temperaturerhöhung mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dT}{dt} = a \quad (2)$$

erhalten Randall und Wilkins für die „Glow-Kurve“ die Formel:

$$I(T) = \int_0^{\infty} n_0(E) s e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{s}{a} \int_0^T e^{-\frac{E}{k\tau}} d\tau} dE. \quad (3)$$

Der eine von uns¹¹⁾ hat den Einfluß der Aufheiztemperatur unter den gleichen Annahmen wie Randall und Wilkins behandelt und erhält für den Verlauf der Leuchtintensität von Elektronen einer gegebenen Traptiefe E für das in Gl. (3) im Exponenten auftretenden Integral die Lösung

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{k\tau}} d\tau = T e^{-\frac{E}{kT}} + \frac{E}{k} \left(Ei \left(-\frac{E}{kT} \right) \right), \quad (4)$$

wo $Ei \left(-\frac{E}{kT} \right)$ das bekannte, z. B. bei Jahnke-Emde¹²⁾ tabellierte Exponentialintegral ist. Für die uns interessierenden Fälle brauchen die Traps mit $E < 0,1$ eV nicht berücksichtigt zu werden, weil sie sowieso bei Zimmertem-

⁸⁾ K. Luchner, Dissertation, München 1957.

⁹⁾ J. T. Randall und M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. London (A) **184**, 366 (1945).

¹⁰⁾ G. F. J. Garlick, Luminescent Materials, Oxford 1949, S. 29ff.

¹¹⁾ H. Stauffer, Lizentiatsarbeit, Bern (1957).

¹²⁾ Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 1933.

peratur bereits ausgeleuchtet sind, so daß angenommen werden kann:

$$\frac{E}{kT} \gg 1.$$

Damit ergibt sich als Näherungslösung für Traps einer gegebenen Tiefe E

$$I(E, T) = n_0(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{skT^2}{4E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (5)$$

Aus (5) folgt: Die Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst im wesentlichen nur den abfallenden Teil der Kurve und zwar so, daß für größeres a der Abfall der Glow-Kurve verzögert wird. Es folgt daraus theoretisch ein kleineres Auflösungsvermögen für einzelne Maxima der Glow-Kurve bei raschem Aufheizen.

Dieser Einwand gegen unsere Methode ist aber praktisch nicht gerechtfertigt. Schon durch eine einfache Abschätzung geht aus (5) hervor, daß der Einfluß von a gering ist. Es hat sich dann experimentell auch gezeigt, daß das Auflösungsvermögen unserer Apparatur bezüglich der Trennung der Maxima praktisch dasselbe ist wie bei langsamem Aufheizen. Vgl. Dr. Luchner (Dissertation München 1957).

Glow-Kurven einiger Mineralien

Im folgenden sollen als Beispiele der Anwendung der geschilderten Methode einige Glow-Kurven natürlicher Mineralien bei künstlicher Bestrahlung zusammen mit den natürlichen Glow-Kurven wiedergegeben und besprochen werden.

a) Wölsendorfer Flußspat: Das sehr intensive Leuchten des ausgeheizten blauen Flußspats zeigt bei nochmaliger künstlicher Bestrahlung 3 Maxima (Abb. 2a) bei Temperaturen von etwa 80°, 160° und 250° C, deren Höhe bis

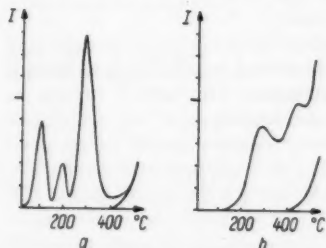


Abb. 2. Blauer Wölsendorfer-Flußspat: a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschließend mit 10^3 r bestrahlten Präparates; b) natürliche Glow-Kurve, 10mal abgeschwächt gegenüber a)

zu Dosen von mindestens etwa 5000 r streng proportional der Stahldosis ist. Während aber das erste Maximum schon bei Zimmertemperatur einen merklichen Rückgang der Intensität im Verlauf einiger Stunden zeigt, ist das 3. Maximum bei Zimmertemperatur auch über viele Monate infolge seiner größeren Traptiefe beständig. Aus diesem Grunde eignet sich dieses Maximum auch für Zwecke der medizinischen Dosimetrie im Bereich von etwa 2 r bis 3000 r. Die Leuchtcurve des natürlichen blauen Wölsendorfer Flußspats ist in Abb. 2b wiedergegeben. Sie zeigt die ersten beiden Maxima überhaupt nicht, dagegen das 3. Maximum und darüber hinaus ein

4. Maximum bei noch höherer Temperatur, etwa 400° C, dessen Leuchten noch in den Beginn der Rotglut hineinreicht. Künstlich läßt sich dieses Maximum erst mit Bestrahlungsdosen von mehr als 10000 r anregen.

Es scheint, daß hauptsächlich dieses Maximum mit denjenigen Traps verknüpft ist, die die blaue Verfärbung des Flußspats verursachen, so daß erst oberhalb von 300°C Entfärbung eintritt.

Dies stimmt mit den Beobachtungen von Steinmetz¹³⁾ 14) überein.

b) Die Abb. 3 bis 5 zeigen weitere Glow-Kurven und zwar von Feldspat von Cuzzago (Ivrea-Zone, Oberitalien), von Zirkon (Ontario) und einem sehr dunkeln Morionit aus der Ukraine. Dabei sind wieder die mit a) bezeichneten Kurven diejenigen, die bei künstlicher Bestrahlung nach vorherigem Ausheizen erhalten wurden; die mit b) bezeichneten Abbildungen geben die Glow-Kurve des natürlichen Materials wieder. Wie schon beim Fluorit, zeigt sich auch hier, daß die bei niedrigen Temperaturen liegenden Teile der Glow-Kurve im natürlichen Material nicht vorhanden sind. Dies erklärt sich dadurch, daß sich für Elektronentraps geringer Tiefe ein Gleichgewichtszustand zwischen den thermischen Sprüngen und der Bestrahlung durch die Radioaktivität des Materials oder der Umgebung einstellt. Dies bewirkt, daß die Traps geringer Tiefe gar nicht besetzt werden und nur für den Teil der Glow-Kurve, der bei hohen Temperaturen erscheint, d. h. für die Traps großer Tiefe, eine Akkumulation der Strahlungseffekte über geologische Zeiträume stattfindet.

Ist der Gehalt an Uran, Thorium und Kalium bekannt, so läßt sich leicht aus der Ionisationsenergie der α -, β - und γ -Strahlen dieser Elemente die Dosisleistung berechnen, die in einem Gestein hinreichender Größe vorhanden ist. Sie beträgt für Uran im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten $0,368\text{ r/Jahr ppm U}$; für Thorium im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten $0,101\text{ r/Jahr ppm Th}$ und für Kalium $0,136\text{ r/Jahr}$ und Prozent Kalium. Bisher wurden nur qualitative Berechnungen von Strahlungsaltern durchgeführt, da hierzu ausführ-

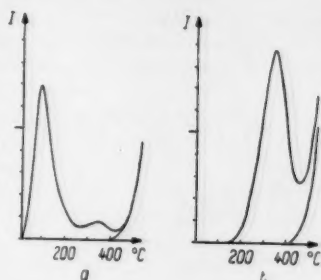


Abb. 3. Feldspat von Cuzzago (Ivrea-Zone, Oberitalien); a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschließend mit 10^4 r bestrahlten Präparates; b) natürliche Glow-Kurve

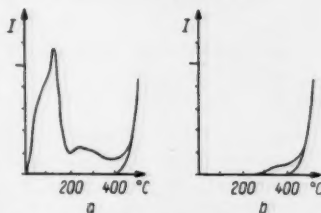


Abb. 4. Zirkon (Ontario); a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschließend mit $5 \cdot 10^4\text{ r}$ bestrahlten Präparates; b) natürliche Glow-Kurve

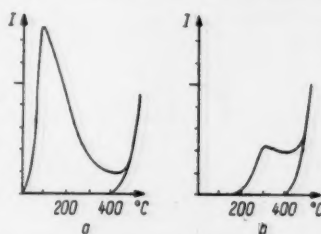


Abb. 5. Morionit (Ukraine); a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschließend mit 10^6 r bestrahlten Präparates; b) natürliche Glow-Kurve

¹³⁾ H. Steinmetz u. M. Alt, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 92, 363 (1935).

¹⁴⁾ H. Steinmetz u. A. Gisser, Naturwiss. 24, 172 (1936).

liche Temperversuche und die genaue Messung der Abhängigkeit der Glow-Kurve in ihren verschiedenen Teilen von der Dosis nötig sind. In allen Fällen läßt sich das Vorhandensein besetzter Elektronentraps durch diejenige Bestrahlung erklären, die von dem heute meßbaren Gehalt an radioaktiven Elementen herrührt. So z. B. haben Rauchquarze nur einen sehr geringen Gehalt an Radioaktivität von der Größenordnung von 1 ppm U oder noch weniger. Es ist aber bekannt, daß Rauchquarze besonders häufig in Hohlräumen verhältnismäßig radioaktiver Gesteine, wie z. B. dem Kalium-Syeniten des Piz Juif in den Aare-Graniten, vorkommen. Gelegentlich einer Stollenbegehung im Innertkirchner Granit wurde die γ -Dosis-Leistung mit einem Zählrohr gemessen und zu etwa 70 Milli-Roentgen/h ermittelt. Dieses entspricht einer γ -Dosis-Leistung von 0,6 r/Jahr. Rechnet man mit einer gespeicherten Strahlungsdosis von 10^6 – 10^7 r, so erhält man Bestrahlungsalter in der Größenordnung von mehreren Millionen Jahren, die zweifellos zur Verfärbung des Quarzes hätten ausreichen können. Vielleicht erklärt sich auch die Tatsache, daß Rauchquarze niemals in tiefen Tunnels vorkommen und besonders häufig, vor allem in den Ostalpen, in Höhen über 3000 m, dadurch, daß die relativ hohe Temperatur in tiefen Lagen eine Verfärbung oder Auffüllung von Elektronentraps durch die ionisierende Wirkung der Umgebung nicht zustande kommen ließ. In hohen Lagen jedoch, die im Laufe ihrer geologischen Geschichte niemals auf so hohen Temperaturen gewesen waren wie die tiefen Lagen, konnte die γ -Strahlung der Umgebung Verfärbungen und Auffüllung derjenigen Elektronentraps bewirken, die sich in den höheren Maximis der Glow-Kurve bemerkbar machen¹⁵⁾.

Besonders beim Flußspat und Rauchquarz ist es auffallend, daß Verfärbungen und Strahlungsschäden auch in solchen Partien des Minerals bemerkbar sind, die keineswegs durch besonders hohe Gehalte an radioaktiven Elementen ausgezeichnet sind. Beispielsweise hatte der Wölsendorfer Flußspat, der lokale Einschlüsse¹⁶⁾ von sekundären Uranmineralen zeigt, in seiner Gesamtmasse eine α -Aktivität von weniger als 2 ppm Uranäquivalent. Auf die Tatsache, daß Strahlungsschäden und Radioaktivität keineswegs parallel gehen, hat schon Steinmetz in seinen schönen Untersuchungen hingewiesen. In solchen Fällen darf die Möglichkeit nicht außer acht gelassen werden, daß die heute noch durch Thermolumineszenz und Verfärbung nachweisbaren Wirkungen ionisierender Strahlung von einem Einbau radioaktiver Elemente wie Ionium oder Thorium im Nichtgleichgewicht während der Kristallisation stammen könnten, die heute längst ausgestorben sind und nur, außer durch die Wirkung der Strahlenschäden, durch einen freilich kaum nachweisbaren Gehalt an ^{206}Pb bemerkt würden. Eine analoge Erklärung für die Ursache der Verfärbung in Steinsalz durch den Einbau des radioaktiven RaD (^{210}Pb) im Nichtgleichgewicht, haben Hahn und Born¹⁷⁾ vorgeschlagen.

c) Eine besonders interessante Anwendung der Thermolumineszenz ergibt sich für die Ozeanographie durch die Möglichkeit, die Strahlungsdosen an Ozeansedimenten zu bestimmen, deren Aktivitätsmilieu in Abhängigkeit von der Zeit durch die Messung des Gehaltes an Uran, Ionium und Radium

¹⁵⁾ J. Koenigsberger, Mineral petrogr. Mitt. XIX, 148 (1900).

¹⁶⁾ F. G. Houtermans, Naturwiss. 38, 132 (1951).

¹⁷⁾ H. J. Born, Naturwiss. 24, 73 (1936). H. J. Born, Kali (1936) 41.

bestimmt werden kann. Abb. 6a zeigt die künstliche, Abb. 6b die natürliche Glow-Kurve von den aus CaCO_3 bestehenden Überresten von Cocolithen, einer Flagellatenart, die einen erheblichen Bruchteil der pazifischen Ozeansedimente bilden. Hier liegen die Verhältnisse insofern einfach, als die thermische Geschichte dieses Materials relativ gut bekannt ist.

Allerdings haben kürzlich Daniels und Mitarbeiter¹⁸⁾ gerade im Kalzium-Karbonat gefunden, daß dieses Material auch nach frischer Fällung ohne Bestrahlung Thermolumineszenz zeigt. Diese, durch Entstehung von aufgefüllten Elektrontraps durch die bei der Kristallisation frei werdende Energie, läßt sich von der durch Strahlung bewirkten Thermolumineszenz durch ihre verschiedene Druckabhängigkeit unterscheiden. Wir können im vorliegenden Falle der Cocolithe aus Ozeansedimenten noch nicht sagen, ob und in welchem Maße es sich hier um Thermolumineszenz durch ionisierende Strahlung oder um den erwähnten von Daniels und Mitarbeiter entdeckten Effekt handelt. Aus diesem Grunde ist die Verwendung der Thermolumineszenz in diesem Falle zu Zwecken der Datierung wohl wesentlich komplizierter als es ursprünglich den Anschein hatte.

d) Ausführliche Messungen der Thermolumineszenzkurven wurden an der Silikatphase von Steinmeteoriten, meist Chondriten, durchgeführt. Abb. 7a zeigt die Glow-Kurven bei künstlicher Bestrahlung, 7b die natürlichen. Über diese Experimente soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden¹⁹⁾. Bisher ließ sich noch nicht feststellen, ob die Thermolumineszenz vom Olivin, vom Pyroxen oder vom Feldspatgehalt herrührt, da sich Mineralseparationen an den geringen uns zur Verfügung stehenden Mengen noch nicht durchführen ließen. Eine auffallende Korrelation mit dem durch Röntgendiagramm festgestellten Pyroxengehalt scheint nicht zu bestehen. Auffallend ist auch hier die große Ähnlichkeit der Glow-Kurven der verschiedenen Meteoriten untereinander bei künstlicher Bestrahlung, während die natürlichen Glow-Kurven deutlich auffallende Unterschiede zeigen.

Der Gehalt der Chondrite an Kalium ist heute recht gut bekannt²⁰⁾ und beträgt 0,085%. Rechnet man ferner mit einem Gehalt an U von 0,01 ppm und an Th von 0,04 ppm, so stellt sich heraus, daß dies im Innern eines Meteoriten einer heutigen Dosisleistung von 19,5 mr/Jahr entspricht.

Demgegenüber war aber schon früher von dem einen von uns festgestellt worden²¹⁾, daß die Dosisleistung der kosmischen Strahlung, der die Meteoriten im interplanetarischen Raum ausgesetzt sind, wesentlich höher sein dürfte, als der angeführten Dosisleistung auf Grund ihres Gehaltes an radioaktiven

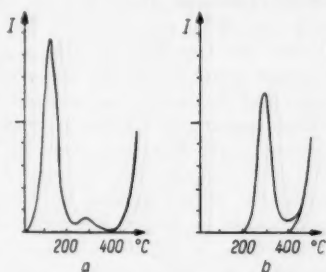


Abb. 6. Tertiäre Cocolithen (Core Chubasco 24); a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschließend mit $2 \cdot 10^4$ r bestrahlten Präparates; b) natürliche Glow-Kurve

¹⁸⁾ E. J. Zeller, J. L. Wray u. F. Daniels, J. chem. Physics **23**, 2187 (1955).

¹⁹⁾ F. G. Houtermans u. H. Stauffer, im Druck.

²⁰⁾ G. Edwards u. H. C. Urey, Geochim. et Cosmochim. Acta **7**, 154ff (1955).

²¹⁾ F. G. Houtermans, Suppl. Nuov. Cim. **11**, 390 (1954).

Elementen entspricht. Dies gilt jedenfalls bis zu einer Schichtdicke von etwa 100 g/cm^2 unter derjenigen Oberfläche, die der Meteorit hatte, bevor er in die Erdatmosphäre eingedrungen ist. Über den Verlust der Meteoriten an Masse beim Fallen wurden Rechnungen von Martin²²⁾ angestellt. Aus der empirischen Tatsache aber, daß an Chondriten Tritium nachgewiesen wurde²³⁾, sowie aus dem von Paneth und seinen Mitarbeitern beobachteten flachen Anstieg des Gehaltes an ^3He gegen das Innere des Meteoriten zu, darf geschlossen werden, daß der Massenverlust beim Fall nicht so groß gewesen sein kann, daß die beobachteten Steinmeteoriten durch die Außenschicht sehr erheblich gegen die kosmische Strahlung abgeschirmt waren. Für die Dosisleistung in der Erdatmosphäre im Maximum von etwa 25 km Höhe, d. h. bei einer Schichtdicke von 70 g/cm^2 dürfte ein Wert von etwa 5 r/Jahr angesetzt werden²⁴⁾. Dabei ist aber zu bedenken, daß die Entwicklung der Sekundärkomponente im festen Körper einen ganz anderen Verlauf nimmt, als in der Atmosphäre, in der die π -Mesonen, die bei hohen Energien einen erheblichen Bruchteil der Primärenergie aufnehmen, zu μ -Mesonen zerfallen, so daß sie ihrerseits zu einem großen Teil zerfallen bzw. bis zu sehr tiefen Schichten vordringen. Diese Prozesse bewirken, daß in der Atmosphäre ein nicht unerheblicher Bruchteil der Primärenergie von Neutrinos bzw. Antineutrinos wegge-

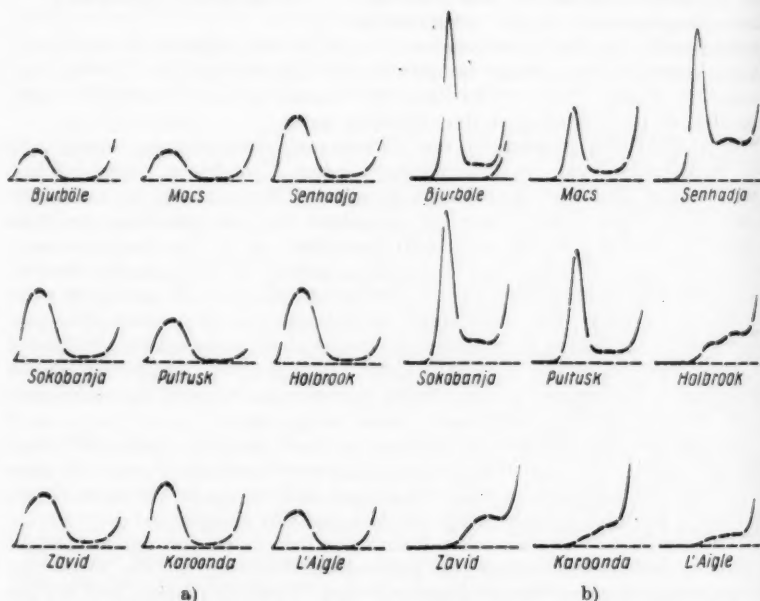


Abb. 7. Verschiedene Steinmeteoriten: a) Glow-Kurven von ausgeglühten und anschließend mit $3 \cdot 10^4 \text{ r}$ bestrahlten Präparaten; b) natürliche Glow-Kurven

²²⁾ G. R. Martin Geochim. et Cosmochim. Acta **3**, 288ff. (1953).

²³⁾ F. Begemann, J. Geiss u. D. C. Hess, Physic. Rev. (im Druck).

²⁴⁾ I. A. van Allen u. H. E. Tatel, Physic. Rev. **73**, 245 (1948).

tragen wird. Wir glauben daher die Dosisleistung der kosmischen Strahlung im Maximum unter der Oberfläche zu etwa $1-10$ r/Jahr abschätzen zu dürfen, so daß daneben die von der Radioaktivität herrührende Dosisleistung zu vernachlässigen ist. Die durch Aufnahme der Glow-Kurven beobachtbaren Strahlenwirkungen sind neben den erwähnten Messungen von ^3He , Tritium²¹⁾ und A^{36} ²⁵⁾ bisher die einzigen Mittel, die uns zur Beobachtung der kosmischen Strahlung im interplanetarischen Raum zur Verfügung stehen.

In dem oberen Teil der Glow-Kurve, dicht vor dem Anstieg des thermischen Leuchtens, d. h. bei etwa 350°C , scheint für die meisten Steinmeteoriten, die gute Glow-Kurven ergeben, wie z. B. Bjurböle oder Mocs, die Sättigungsdosis erreicht zu sein, die etwa bei $5 \cdot 10^6$ r liegen dürfte. Rechnet man mit der oben genannten Abschätzung der Dosisleistung, so läßt sich eine untere Grenze des Strahlungsalters berechnen, d. h. derjenigen Zeit, die der Meteorit im interplanetarischen Raum der kosmischen Strahlung ausgesetzt gewesen sein muß, um die gespeicherte Dosis zu erhalten. Diese Abschätzung führt auf

$$s \leq 5 \cdot 10^4 \text{ bis } 5 \cdot 10^5 \text{ Jahre.}$$

Sie liegt freilich noch weit unterhalb denjenigen Strahlungsaltern, die sich nach Begemann, Geiss und Hess²³⁾ aus dem Verhältnis $^3\text{H}/^3\text{He}$ berechnen lassen, doch besteht durchaus die Hoffnung, durch Wahl geeigneten Meteoritenmaterials und durch weitere Verfolgung der Glow-Kurven zu höheren Temperaturen, die Abschätzung des Strahlungsalters aus der Thermolumineszenz weiter zu verschärfen.

Aber noch weitere Aussagen lassen sich aus der Diskussion der Glow-Kurven gewinnen. Diese Schlüsse betreffen die thermische Geschichte der Steinmeteoriten. Wie aus dem Vergleich der Abb. 7a und 7b ersichtlich ist, beginnt der Anstieg der Glow-Kurve bei künstlicher Bestrahlung schon bei Zimmertemperatur und erreicht ein Maximum bei etwa 130° , während ein zweites Maximum bei etwa 360° nur in einigen Fällen angedeutet ist. Die natürlichen Glow-Kurven der Meteoriten hingegen zeigen, wenn sie überhaupt ein Maximum besitzen, dieses erst bei wesentlich höherer Temperatur. Für Bjurböle z. B. liegt dieses bei 220°C . Wie der eine von uns gezeigt hat¹¹⁾, läßt sich nun durch Tempern nach künstlicher Bestrahlung der linke Teil der Glow-Kurve systematisch abbauen, bis derjenige Verlauf erreicht ist, den wir in den natürlichen Glow-Kurven wiederfinden. Bei dem Meteoriten Mocs z. B. erreicht man das durch eine Bestrahlung von etwa $200\,000$ r und eine Temperzeit von 12 Stunden bei 91°C , oder 10 Minuten bei 112°C . Für jede Stelle der Glow-Kurve läßt sich durch geeignetes Tempern ein Boltzmannfaktor und damit die Traptiefe in demjenigen Teil des Trapspektrums ermitteln, das bei einer bestimmten Temperatur vorwiegend zum Leuchten beiträgt. Es besteht also durchaus die Hoffnung, detailliertere Aussagen über die thermische Geschichte des Meteoritenmaterials, wenigstens für die letzten $10\,000$ bis $100\,000$ Jahre zu gewinnen. Eine Aussage hingegen läßt sich heute schon machen. Diejenige Temperatur, bei der die Glow-Kurve des natürlichen Materials einsetzt, ist mit Sicherheit auch nicht für wenige Sekunden in der thermischen Geschichte des Meteoriten überschritten worden, seit er

²⁵⁾ J. Geiss, u. D. C. Hess, *Geochim et Cosmochim. Acta* (im Druck).

seine Strahlungs-dosis empfangen hat, insbesondere auch nicht bei seinem Fall durch die Atmosphäre. Diese Maximaltemperatur liegt für die Meteoriten Bjurböle, Mocs, Senhadja, Soko-Banja, Pultusk, Zavid-Rodanj, Karoonda und Holbrook in der Gegend von $150-180^{\circ}\text{C}$. Für den Meteoriten Holbrook scheint ein Sonderfall vorzuliegen. Die Meteoriten Ergheo, L'Aigle und Chantonay dürften hingegen höheren Temperaturen ausgesetzt worden sein, wobei in Einzelfällen natürlich zu prüfen sein wird, ob sie nicht durch längeres Liegen in der Sonne nach ihrem Fall ihre Anregungsenergie verloren haben. Aber schon eine Annäherung eines Meteoriten an die Sonne etwa auf Merkur-entfernung müßte eine Erwärmung gebracht haben, die weit die Temperatur überschreitet, die wir als Maximaltemperatur angeben können.

In einigen Fällen (z. B. Mocs und Holbrook) ließ sich zeigen, daß die Glow-Kurve in der Nähe des Randes stärker abgebaut wurde als im Innern, und daß die Rinde selber, welche über 500°C heiß wurde, überhaupt keine Thermolumineszenz mehr aufweist. Diese Veränderung der Glow-Kurve mit der Tiefe läßt sich nur in den äußersten Schichten feststellen. Tiefer als etwa 15 mm im Innern ist kein Abbau mehr bemerkbar. Dies beweist, daß die Temperatur-welle beim Durchgang durch die Atmosphäre nur bis 15 mm Tiefe spürbar vorgedrungen ist.

Die vorliegende Arbeit konnte nur einige erste qualitative Angaben bringen, die mit der Methode der Thermolumineszenz bei schnellem Aufheizen gewonnen werden können. Die Methode scheint aber in ihrem weiteren Verlauf besonders in Zusammenhang mit Temperversuchen geeignet, uns wichtige Aufschlüsse über die Vergangenheit irdischer und meteoritischer Materialien zu liefern.

Für das Zustandekommen der Arbeit, insbesondere die Ermöglichung der Beschaffung von Meteoritenmaterial, danken wir der Bernischen Hochschulstiftung, der Theodor Kocher-Stiftung der Universität Bern, die dem einen von uns eine längere Anwesenheit in Bern ermöglichte und der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie. Für die Überlassung von Material und anregende Diskussionen danken wir den Herren Prof. Correns, Prof. Neuhaus und Prof. Niggli, sowie den Herren Dr. Arrhenius, Dr. Eberhardt, Dr. Geiss, Dipl.-Ing. Luchner und Prof. Peyrou für anregende Diskussionen, Herrn Dipl.-Ing. Luchner auch für die Überlassung unpublizierter Ergebnisse. Die Herren Dr. Eberhardt und Dr. Geiss haben wesentlich zu der Entwicklung der Methodik für die Aufnahme der Glow-Kurven beigetragen.

Bern (Schweiz), Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1957.

I
gisch
optis
such
daß
lang
beob
grap
mikr
die c

I
trati
sind
grap
jedo
lösu
ist.
einer

1
Insti
veröf
Probl
Herr
stütz
zutei
2
220.
ner,
3
G. H

Über ein Ionenmikroskop zur Untersuchung von biologischen Gewebeschnitten

Von G. Popp und W. Walcher

Mit 15 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Physiologie interessiert sich für die Verteilung der Alkalien in biologischen Geweben. Es wird daher versucht, diese Verteilung direkt durch ionenoptische Abbildung von veraschten Gewebeschnitten darzustellen. Vorversuche im Massenspektrometer zeigten in Übereinstimmung mit Abschätzungen, daß Schnitte von etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke eine genügend intensive und genügend lang dauernde Emission der Na^+ - und K^+ -Ionen ergeben, die sowohl eine beobachtbare Fluoreszenz als auch eine ausreichende Schwärzung der photographischen Platte bewirkt. Ein in bekannter Weise aufgebautes Emissionsmikroskop mit etwa 100facher Vergrößerung liefert Bilder im „Ionenlicht“, die der histologischen Struktur entsprechen.

1. Einleitung und Problemstellung

Die Physiologie interessiert sich für die Frage, wie und in welcher Konzentration die Alkali- und Erdalkali-Ionen im biologischen Zellgewebe verteilt sind¹⁾. Zur Lösung dieser Frage stand bisher die Methode der Autoradiographie²⁾ zur Verfügung. Das autoradiographische Schwärzungsbild läßt jedoch bestensfalls Details im Abstand von $2\text{ }\mu\text{m}$ unterscheiden, eine Auflösung, die bei einem Zelldurchmesser von 10 bis $20\text{ }\mu\text{m}$ recht unbefriedigend ist. Ein ähnliches Auflösungsvermögen erzielten Scott und Packer³⁾ mit einer elektronenoptischen Methode. Sie machten von der Tatsache Gebrauch,

¹⁾ Diese Frage ist durch Prof. Dr. K. Kramer, früher Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Marburg, jetzt Göttingen, an uns herangetragen worden. Wir veröffentlichen hier nur einige physikalische Überlegungen und Ergebnisse zu diesem Problem. Was der Physiologe zu sagen hat, wird an anderer Stelle berichtet. Wir danken Herrn Kramer und seinen Mitarbeitern, Dr. Ullrich und Dr. Jarausch, für die Unterstützung, die sie uns aus ihrer experimentellen Erfahrung und durch tatkräftige Hilfe zuteil werden ließen.

²⁾ z. B. G. W. W. Stevens, *Nature* **161**, 432 (1948); W. J. Morse, *Amer. J. Med. Sc.* **220**, 532 (1951); R. M. Fink, *Science* **114**, 143 (1951); F. O. Drenckhahn u. J. Meissner, *Arch. exper. Path. u. Pharmacol.* **227**, 444 (1956).

³⁾ G. H. Scott u. D. M. Packer, *Anat. Rec.* **74**, 17, 31 (1939); J. H. McMillan u. G. H. Scott, *Rev. sci. Instrum.* **288**, 8 (1937).

daß Erdalkalien, insbesondere in der Form der Oxyde, die Austrittsarbeit eines metallischen Trägers erniedrigen. Sie verwendeten daher ein magnetisches Emissionselektronenmikroskop mit einer ebenen Äquipotentialkathode, auf die sie den zu untersuchenden Gewebeschnitt aufbrachten. Nachdem dieser Schnitt im Vakuum langsam verascht worden war, konnten Scott und Packer bei einer Emissionstemperatur von 700 bis 800° C ein Elektronen-emissionsbild erzeugen, das die Lokalisierung der Erdalkalien, allerdings ohne Differenzierung, widerspiegelte. Die auf diese Weise erzielten Aufnahmen waren allerdings äußerst lichtschwach und kontrastarm. Die Aufnahmen wurden kontrastreicher, und die Emission vervielfachte sich, wenn der Nickel-träger mit Ba-Sr-CO₃ pastiert wurde, wobei offenbar die Erdalkaliatome oder -ionen des auf die Paste aufgelegten Gewebeschnitts den Formiervorgang begünstigten. Irgendeine Andeutung der weitaus interessanteren Verteilung der Alkali-Ionen im Gewebeschnitt war jedoch nach dieser Methode nicht zu erhalten, da die Alkalien schon unterhalb der Elektronen-Emissions-temperaturen verdampft waren.

Diese Versuche legten jedoch die von uns angewandte Methode nahe, nämlich die Alkali-Ionenemission eines auf einen geeigneten geheizten Träger gebrachten Gewebeschnittes selbst, also das eigene „Ionenlicht“, zu einer Abbildung des Schnittes und damit zu einer Lokalisierung der Ionen zu benutzen. Eine solche Methode schließt allerdings die Anwendung magnetischer Abbildungselemente aus und verlangt elektrische Immersionssysteme, darüber hinaus setzt sie die Klärung einer Anzahl von Vorfragen voraus: 1. Wie groß ist die aus einem solchen Schnitt unter günstigsten Bedingungen emittierte Ionenstromdichte, und wie groß die gesamte emittierte Flächenladungsdichte? 2. Kann bei diesen Stromdichten unter Berücksichtigung der notwendigen Vergrößerung von mindestens $V = 100$ und bei praktikablen Spannungen der Größenordnung 30 bis 50 kV ein Leuchtschirm zu so heller Fluoreszenz erregt werden, daß eine Scharfstellung möglich wird? 3. Reichen diese Ionenstromdichten zur Schwärzung einer photographischen Platte innerhalb angemessener Belichtungszeiten aus? Dazu kommen noch eine Anzahl anderer Fragen, die allerdings erst durch das funktionierende Ionenmikroskop selbst geklärt werden können: Bleibt bei der Veraschung die Struktur des Zellgewebes erhalten, tritt eine Querdiffusion der Alkalien ein und damit eine Verwischung ihrer ursprünglichen Lokalisation, erfolgt ein „Überdampfen“ von Stellen hoher zu Stellen niedriger Konzentration, was ebenfalls eine Verwischung herbeiführen würde?

Da das Zellgewebe der Niere eine besonders starke Differenzierung in der Alkalikonzentration erwarten ließ, wurden die Abschätzungen und die Versuche mit gefriergetrockneten Schnitten einer Goldhamsterniere durchgeführt, deren histologische Bilder bekannt waren. Der Durchmesser einer großen Zelle dieses Gewebes ist von der Größenordnung 20 μm . Bei einer hundertfachen Vergrößerung, wie sie etwa mit dem Emissionsmikroskop zu erzielen ist, könnte man also ein dem lichtmikroskopischen Bild entsprechendes Ionenbild erwarten. Die mittlere Natrium-Konzentration im Zellgewebe ist etwa 100 mMol/kg. Bei einer durchschnittlich verwendeten Schnittdicke von 7 μm wird man also im Flächenbereich einer Zelle $2 \cdot 10^{11}$ Na-Atome vorfinden, das entspricht einer mittleren Flächenbelegung von $5 \cdot 10^{16}$ Na-Atomen/cm². Die monoatomare Belegung ist demgegenüber etwa 10^{15}

Atome/cm². Nimmt man an, daß 20% aller verdampfenden Atome als Ionen die Oberfläche verlassen⁴⁾, so kommt man bei einer geschätzten (und durch Wahl der Temperatur einstellbaren) Emissionsdauer von 1000 sec zu einer Emissionsstromdichte von $j_a^* = 1,6 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm². Bei einer Vergrößerung $V=100$ ergibt dies eine Schirmstromdichte $j_s^* = 1,6 \cdot 10^{-10}$ Amp./cm² und eine mittlere Gesamtflächendichte der aufprallenden Ionen auf dem Leuchtschirm bzw. der photographischen Platte von 10^{12} Ionen/cm².

Die Schwärzung photographischer Platten durch positive Ionen ist verhältnismäßig wenig untersucht. Eine quantitative Untersuchung liegt von Brix⁵⁾ für Protonen im Energiebereich bis hinauf zu 7 keV vor. Danach sind bei dieser Energie $6 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² für eine kräftige Schwärzung nötig, bei $6 \cdot 10^8$ Ionen/cm² erhält man eine eben noch feststellbare Schwärzung von $D = 0,02$. Bei höheren Ionenenergien ist nach Brix eine stärkere Schwärzung zu erwarten. Für schwerere Ionen liegen nur Einzelangaben aus der massenspektrographischen Literatur⁶⁾ im Energiebereich von einigen 10000 eV vor; danach sind zu einer ausreichenden Schwärzung 10^8 bis 10^{11} Ionen/cm² erforderlich. Wenn man also bedenkt, daß unsere 10^{12} Ionen/cm² eine mittlere Belegung darstellen und daß die Alkalien lokal angehäuft sind, darf man erwarten, daß eine Ionenabbildung von Gewebeschnitten auch mit einer Dicke kleiner als $7 \mu\text{m}$ möglich sein sollte. Daher erschien es aussichtsreich, die gestellte Frage mit Hilfe eines Ionenemissionsmikroskops zu beantworten. Als erstes war die Ionenemission der Gewebeschnitte zu untersuchen.

2. Massenspektrometrische Untersuchung der Ionenemission eines biologischen Gewebeschnittes

Die gefriergetrockneten, in Paraffin eingebetteten, mit einem üblichen Mikrotom hergestellten Gewebeschnitte wurden auf ein Wolframbändchen aufgelegt und in ein Routine-Massenspektrometer⁷⁾ als Anode gebracht. Für jeweils einen Schnitt (alle Schnitte waren makroskopisch untereinander gleich) wurde ein fester Heizstrom, also eine ganz bestimmte Temperatur, eingestellt und so lange festgehalten, bis die Alkaliemission erloschen war. Dabei wurden abwechselnd die Na⁺- und K⁺-Ionenströme im Auffänger des Massenspektrometers in Abhängigkeit von der Zeit gemessen⁸⁾. Die Abb. 1 bis 3 zeigen den Emissionsverlauf. Die Stromwerte an der Ordinate sind die mit Hilfe des gesondert bestimmten Durchlaßfaktors des Massenspektrometers auf die Gesamtemission des Schnittes zurückgerechneten Werte. Die Flächen unter den Kurven ergeben die vom Schnitt insgesamt emittierte Ionenzahl. Bei einer Schnittfläche von etwa 1 mm^2 erhält man also bei einer Heizstromstärke von 1,2 Amp. $1,6 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm² und bei 1,4 Amp. $5 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm², eine Größenordnung, die mit unserer Abschätzung recht befriedigend übereinstimmt. Die Ionenausbeute ist bei niedriger Temperatur günstiger als bei höherer, eine Tatsache, die nicht unbekannt ist⁴⁾.

⁴⁾ W. Walcher, Z. Physik **121**, 604 (1943).

⁵⁾ P. Brix, Z. Physik **126**, 35 (1949).

⁶⁾ H. Ewald u. H. Hintenberger, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1953.

⁷⁾ E. W. Becker, E. Dörnenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik **2**, 261 (1950).

⁸⁾ Für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen danken wir Herrn Dr. Rudolf Hofmann.

An den Kurven der Abb. 1 bis 3 erkennt man, daß zuerst die K-Emission einsetzt und die Na-Emission noch gering ist; erst wenn die K-Emission auf einen Bruchteil ihres Anfangswertes abgesunken ist, setzt die Na-Emission voll ein. Dies läßt hoffen, daß bei der ionenmikroskopischen Abbildung der Schnitte die ersten Bilder K-Bilder, die späteren Na-Bilder sind.

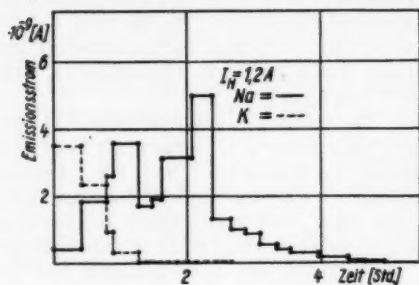


Abb. 1

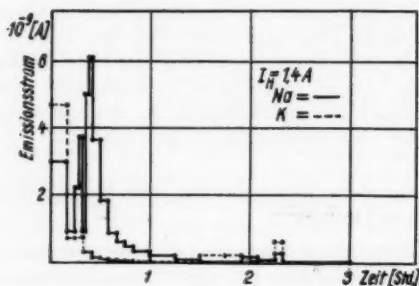


Abb. 2

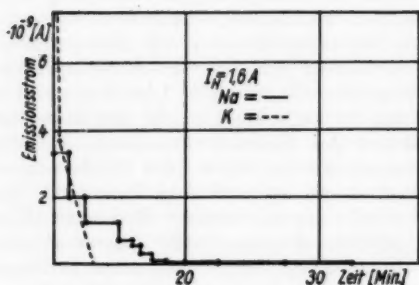


Abb. 3

Abb. 1 bis 3. Ionenemission eines Gewebeschnittes bei einem Heizstrom des Wolframbandes von 1,2 Amp., 1,4 Amp. und 1,6 Amp. gemessen im Massenspektrometer. Die horizontalen Bereiche stellen den Mittelwert des Ionenstroms in dem betreffenden Zeitbereich dar, wobei in diesen Bereichen die Schwankungen klein gegen die Sprünge von Bereich zu Bereich waren

Aus Abb. 1 ergibt sich eine mittlere Stromdichte im Bild von 2 bis $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./cm². Damit war die Frage aufgeworfen, ob diese Stromdichte zur Erregung eines Fluoreszenzschirms ausreicht.

3. Helligkeit und Zerstörung eines ZnS—CdS—Ag-Leuchtschirms

Über Lichtausbeute und Zerstörung von Leuchtschirmen durch positive Wasserstoff- und Edelgasionen liegen Messungen von Hanle und Rau⁹⁾ vor, welche für unsere Fragestellung eine Abschätzung zulassen. Danach ist die Lichtausbeute eines solchen Leuchtschirms im Energiebereich 15 bis 35 keV nahezu unabhängig von der Spannung und für unsere Massenzahlen etwa 4%. Rechnet man mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./cm², so erhält man eine Lichtleistungsdichte von $5 \cdot 10^{-8}$ Watt/cm².

Da auf Grund des sogenannten mechanischen Lichtäquivalents im Empfindlichkeitsmaximum des Auges 1 Watt/cm² etwa $6 \cdot 10^6$ asb entspricht¹⁰⁾,

⁹⁾ W. Hanle u. K. H. Rau, Z. Physik **133**, 297 (1952).

¹⁰⁾ J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer, Berlin 1943.

wird
etwa
nach
sein
ständig
Di
abzus
etwa
dichte
Da
Erhö
„Hall

De
Unter
daher
schon
heran
wurde
50 kV
von 7
40 nm
Kath
von P
fläche
abbild
Baas
troner
hohen
von 1
dung
von
bildet
Anode
ab. I
chet
bei d
tieren

11)
Berlin
12)
13)
14)
15)
16)
17)
18)

233, 10

Am

wird die mittlere Leuchtdichte auf dem Leuchtschirm eines Ionenmikroskops etwa 0,3 asb. Nach Riehl¹¹⁾ ist die Leuchtdichte einer Leuchtplakette 3 min nach Vollerregung noch 0,1 asb. Daher sollte diese Helligkeit gut beobachtbar sein. Eigene Beobachtungen am Leuchtschirm eines Isotopentrenners bestätigten dies; 0,05 asb waren gut zu beobachten.

Die Zerstörung des Leuchtschirms ist nach Hanle und Rau ebenfalls abzuschätzen. Für Ionen unseres Massenbereichs wird die Ausbeute durch etwa $7 \cdot 10^{10}$ Teilchen/cm² auf die Hälfte herabgesetzt. Mit der obigen Stromdichte im Leuchtschirm muß man also 6 Minuten gut beobachten können.

Dabei ist allerdings mit einer mittleren Stromdichte gerechnet. Bei lokaler Erhöhung steigt entsprechend die Leuchtdichte und sinkt entsprechend die „Halbwertszeit“, der Kontrast wird sehr schnell kleiner.

4. Aufbau des Ionenmikroskops

Damit waren alle Voraussetzungen gegeben, die eine ionenmikroskopische Untersuchung von Gewebeschnitten erfolgreich erscheinen ließen. Es wurde daher ein elektrisches Immersionssystem aufgebaut. Solche Systeme sind schon mehrfach beschrieben und erfolgreich für eine Oberflächenabbildung herangezogen worden, wobei als abbildende Träger Elektronen verwendet wurden. 1942 erhielten Mahl¹²⁾ mit einer Beschleunigungsspannung von 50 kV eine Auflösung von 200 nm und Boersch¹³⁾ mit 30 kV eine Auflösung von 70 nm. 1943 gelang Mecklenburg¹⁴⁾ die Erhöhung der Auflösung auf 40 nm bei einer Spannung von 20 bis 30 kV und einer Feldstärke vor der Kathode von 40 kV/cm. 1952 konnte Möllenstedt¹⁵⁾ unter Verwendung von Elektronen, die durch Ionenbeschuß ausgelöst waren, mit 50 kV Oberflächen mit einer Auflösung von 200 nm abbilden und neuerdings (1956) haben Baas und Rathenau¹⁶⁾ ein Emissionselektronenmikroskop für Untersuchungen bei hohen Temperaturen mit einer Auflösung von 100 nm beschrieben. Eine Ionenabbildung mit einem Immersionsobjektiv wurde von Boersch¹³⁾ durchgeführt (1942); er bildete die Oberfläche einer Kochschen Anode¹⁷⁾ mit einer Auflösung von 800 nm ab. Die gleiche Auflösung erzielten Couchet, Ganzit und Septier (1951)¹⁸⁾ bei der Abbildung einer Li⁺-Ionen emittierenden Oberfläche.

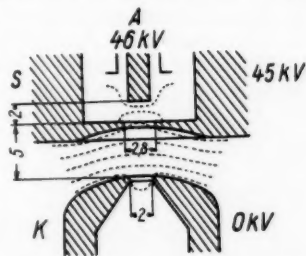


Abb. 4. Maßstäblicher Aufbau des Immersionsobjektives (Betriebszustand). Abstand Anode—Leuchtschirm 670 mm, Vergrößerung $V \approx 70$

¹¹⁾ N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz. Springer, Berlin 1941.

¹²⁾ H. Mahl, Z. techn. Physik **23**, 117 (1942).

¹³⁾ H. Boersch, Naturwiss. **30**, 120, 711 (1942).

¹⁴⁾ W. Mecklenburg, Z. Physik **120**, 21 (1943).

¹⁵⁾ G. Möllenstedt u. H. Düker, Optik **10**, 192 (1953).

¹⁶⁾ G. Baas u. G. W. Rathenau, Philips' techn. Rundsch. **18**, 33 (1956/57).

¹⁷⁾ J. Koch, Z. Physik **100**, 679 (1936).

¹⁸⁾ G. Couchet, M. Ganzit u. A. Septier, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **233**, 1087 (1951).

Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen bauten wir das in Abb. 4 in seinen wesentlichen Teilen maßstäblich dargestellte Immersionssystem. Die Anode *A* besteht aus einem Nickelröhrchen (Fernsehkathode)¹⁹⁾ und wird mit einer dazugehörigen Heizwendel geheizt. Die ebene Vorderfläche dieser Anode trägt den Schnitt. Die Steuerscheibe *S* und die Kathode *K* sind aus Resistin gefertigt, vernickelt und hochglanzpoliert. Die Spannungsversorgung des Systems erfolgt durch einen handelsüblichen Röntgengleichrichter, die Steuerspannung wird an einem Spannungsteiler abgenommen, der effektive Brumm beträgt 30/00. Die Anode ist aus Akkumulatoren geheizt. Die Vakuumanlage (Leybold E-Pumpe) erzeugt einen Druck $<10^{-5}$ Torr, der für den Betrieb des Ionenmikroskops ausreichend ist. (Bei längerer Pumpzeit könnten ohne weiteres Drucke $<10^{-6}$ Torr erreicht werden.) Am unteren Ende des senkrecht stehenden Mikroskop-Tubus befindet sich, durch einen Glaszylinder sichtbar, eine Drehkassette. Sie erlaubt die Einbringung und die wahlweise Belichtung von Leuchtschirmen und Photoplatten. Wegen der Zerstörung der Leuchtsubstanz — verwendet wurde handelsübliches silber-aktiviertes Zink-Cadmiumsulfid — durch den Ionenbeschuss, ist der Wechsel von Leuchtschirmen im Betrieb notwendig. Mit der vorhandenen Einrichtung ist die gleichzeitige Verwendung von 4 Platten (Leuchtschirme oder Photoplatten) möglich.

Als Photoplatten wurden verwendet: 1. Kranz, Kontrast Ortho 4° Scheiner, 2. Gevaert, Scientia 19 D 50, 3. Ilford Q_1 , gelatinearme Schicht, 4. Perutz Kontrast. Alle Platten, auch die gelatinearme Ilfordplatte, zeigten zunächst eine sehr geringe Empfindlichkeit auf Ionenstrahlen. Der entscheidende Fortschritt bei der Aufnahme von Ionenbildern kam von der Anwendung eines fluoreszierenden Belages auf der Schicht: Die Photoplatten wurden kurze Zeit in Apiezonöl getaucht; nach dem Bad läßt man das Öl möglichst vollständig ablaufen, so daß nur noch ein ganz dünner Film übrigbleibt. Bei einer gemessenen mittleren Schirmstromdichte von 10^{-10} Amp./cm² erhält man auf diese Weise in 0,5 bis 3 Minuten gut durchbelichtete Aufnahmen. Die Platten Nr. 1 bis 3 arbeiten sehr hart und sind genügend feinkörnig. Platte 4 arbeitet etwas weicher als 1 bis 3. Filme haben sich wegen der Ölbehandlung nicht so gut bewährt wie Platten. Vor dem Entwickeln wird das Öl in einer

Pril-Lösung unter leichtem Reiben mit dem Finger abgewaschen.

5. Eigenschaften des Immersionssystems

Die Eigenschaften des Immersionssystems sind mit Elektronen gemessen worden, die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5 und 6 dargestellt. Abb. 5 gibt die Ab-

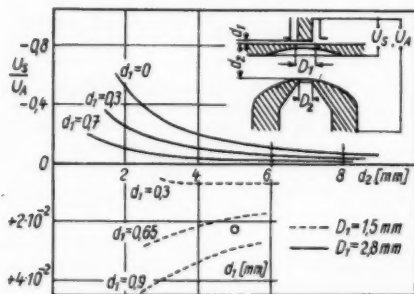


Abb. 5. Abhängigkeit der relativen Steuerspannung von den Systemdimensionen. Der Kreis entspricht dem später verwendeten Betriebszustand (vgl. Abb. 4)

¹⁹⁾ Wir danken der Firma Telefunken, Ulm, für die kostenlose Überlassung einer größeren Zahl solcher Kathoden mit Heizwendeln.

hängigkeit der relativen Steuerspannung, Abb. 6 die Abhängigkeit der Vergrößerung von den Systemdimensionen für verschiedene Steuerscheibendurchmesser und verschiedene Abstände Anode — Steuerscheibe. Will man, was im Betrieb günstig ist, das Potential der Steuerscheibe nahezu gleich dem Potential der Anode machen, so ist es zweckmäßig, wie man aus Abb. 5 erkennt, sowohl den Abstand Anode — Steuerscheibe als auch den Abstand Steuerscheibe — Kathode nicht zu klein zu machen. Aus dieser Erwägung heraus wurden die Dimensionen nach Abb. 4 für das System gewählt, obwohl damit die Vergrößerung auf $V = 70$ beschränkt wird. Durch lichtoptische Nachvergrößerung läßt sich jedoch jede höhere Vergrößerung erzielen, wenn das Auflösungsvermögen ausreicht.

Nach Recknagel²⁰⁾ ist der Auflösungsabstand δ im Emissionsmikroskop gegeben durch die Beziehung

$$\delta = \frac{\varepsilon}{E_A},$$

wo ε die sogenannte Temperaturspannung und E_A die Feldstärke an der Anode bedeuten. In unserem Fall kann man aus Abb. 4 die Feldstärke an der Anode aus folgender Überlegung angeben:

Wenn zwischen Kathode und Steuerscheibe die Spannung 45 kV, also in diesem Raum eine Feldstärke von etwa 90 kV/cm herrscht und im Raum Steuerscheibe — Anode kein Feld vorhanden wäre, so wäre an der Stelle der Anode die Feldstärke²¹⁾ etwa 5 kV/cm. Nun liegt an der Strecke Anode — Steuerscheibe noch eine Spannung von 1 kV, d. h. allein hiervon herrührend an der Anode eine Feldstärke von etwa 5 kV/cm. Man wird also nicht fehlgehen, wenn man die im Betrieb vorhandene Anodenfeldstärke zu 10 kV/cm schätzt. Bei einer Anodentemperatur von etwa 600° ist die Temperaturspannung $\varepsilon < 0,1$ V, so daß der in unserem System zu erwartende Auflösungsabstand $\delta \leq 100$ nm beträgt. Dieser wurde für erste Untersuchungen als ausreichend angesehen.

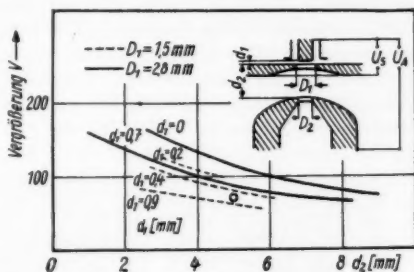


Abb. 6. Abhängigkeit der Vergrößerung von den Systemdimensionen. Der Kreis entspricht dem später verwendeten Betriebszustand (vgl. Abb. 4)

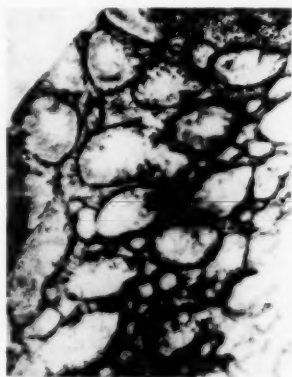


Abb. 7. Ionenbild einer Goldhamsterpapille, quer zu den Sammelrohren geschnitten. Ionisationszeit 3 Minuten. Ionoptische Vergrößerung 95; Gesamtvergrößerung 330. Auflösung ≈ 500 nm

²⁰⁾ A. Recknagel, Z. Physik **117**, 689 (1941); **120**, 331 (1942).

²¹⁾ W. Henneberg, Z. Physik **94**, 22 (1935).

6. Ergebnisse

Abb. 7 zeigt das Ionenbild der Papille einer Goldhamsterniere, die quer zu den Sammelrohren geschnitten ist. Die Rohrwände stellen sich durch geschwärzte Ränder, also durch eine starke Ionenemission dar, während die Hohlräume der Kanäle in diesem Bild keine Emission und daher keine Schwärzung ergeben. Am Original dieser Aufnahme wurde ebenso wie an anderen der kleinste aufgelöste Abstand gemessen. Dabei ergab sich, daß mit Sicherheit zwei Details im Abstand von 500 nm wiedergegeben werden, an einigen Aufnahmen wurde eine Auflösung kleiner 400 nm festgestellt.



Abb. 8

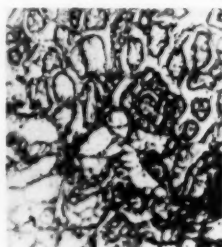


Abb. 9

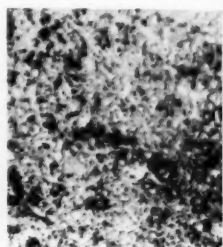


Abb. 10

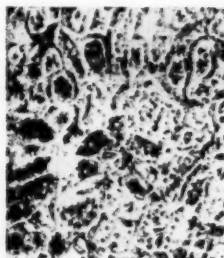


Abb. 11

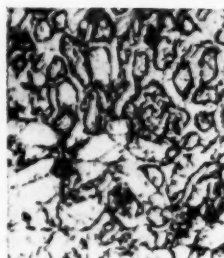


Abb. 12

Abb. 8 bis 12. Schnitt durch die Rinde einer Rattenniere (10 μ m dick), ionenoptisch (Abb. 8 bis 11) bzw. im Lichtmikroskop (Abb. 12) 70fach vergrößert, Gesamtvergrößerung 90. Abb. 8: Ionenbild nach 6 Minuten Emissionsdauer, Belichtungszeit 2 Minuten, Heizstrom 295 mA, Frühbild. Abb. 9: unmittelbar anschließendes Ionenbild, Belichtungszeit 0,5 Minuten, Heizstrom 300 mA, noch Frühbild. Abb. 10: Ionenbild nach 12 Minuten Emissionsdauer, Belichtungszeit 1 Minute, Heizstrom 300 mA, Zwischenstadium zwischen Früh- und Spätbild. Abb. 11: Ionenbild nach 20 Minuten Emissionsdauer, Belichtungszeit 3 Minuten, Heizstrom 300 mA, Spätbild mit Umkehr. Abb. 12: Spodogramm = auflichtmikroskopisches Bild des veraschten Schnittes auf seiner Unterlage nach Ende der ionenoptischen Aufnahmen

Die zeitliche Entwicklung eines Ionenbildes ist in den Abb. 8 bis 11 dargestellt, welche aus einer lückenlosen Serie von Aufnahmen als charakteristisch herausgegriffen wurden. Die Aufnahmen sind von einem Schnitt durch die Rinde einer Rattenniere gemacht. Sie zeigen eine ganz charakteristische Erscheinung, die wir bei allen Aufnahmeserien feststellen konnten, nämlich

eine „Bildumkehr“. Die Stellen, welche in den „Frühbildern“ geschwärzt sind, sind in den „Spätbildern“ nicht geschwärzt, und umgekehrt, eine Erscheinung, die man geneigt ist mit dem charakteristischen Nacheinander der Emission von Kalium- und Natrium-Ionen, wie Abb. 1 bis 3 es zeigen, in Verbindung zu bringen. Danach sollten die Frühbilder Kaliumbilder, die Spätbilder Natriumbilder sein. In Abb. 12 ist ein sogenanntes Spodogramm wiedergegeben: Nach Beendigung der Emission wurde die Anode unter ein Lichtmikroskop gelegt und ein Auflichtbild des veraschten Schnittes gemacht. Da die Erhitzung bei relativ niedrigen Temperaturen im Vakuum erfolgte, ist die Veraschung nicht vollständig, es ist Kohlenstoff übriggeblieben. Daher stellen die schwarzen Strukturen der Abb. 12 diese Reste organischer Substanz dar. Ein Vergleich der Abb. 8 bis 11 mit Abb. 12 läßt nun erkennen, daß das Frühbild von der Emission der organischen Restsubstanz, das Spätbild von der Emission der in den Zwischenräumen sitzenden Substanz herrührt, daß also offenbar, die organische Restsubstanz vorwiegend Kalium, die Substanz in den Zwischenräumen vorwiegend Natrium enthält. Einer physiologischen Deutung dieses Befundes können wir uns an dieser Stelle enthalten, sie wird an anderem Orte durch die Physiologen durchgeführt werden.

Das Spätbild verändert seine Struktur bis zum Ende der Emission nicht mehr, obwohl die Emissionsstromstärke langsam absinkt (vgl. Abb. 1 bis 3).

Die Abb. 13 und 14 zeigen ein Früh- und ein Spätbild der Papille einer Goldhamsteriere, welche quer zu den Sammelrohren geschnitten ist. Zum Vergleich ist diesmal in Abb. 15 ein in üblicher Weise präparierter Schnitt im Lichtmikroskop photographiert worden. Obwohl Abb. 15 nicht dieselbe Stelle der Papille wie Abb. 13/14 wiedergibt, sondern eine benachbarte Stelle (an der korrespondierenden Stelle lag im lichtmikroskopischen Präparat eine Falte), ist die Zuordnung der Strukturen evident. Der Befund an diesen Aufnahmen bestätigt den obigen Befund.

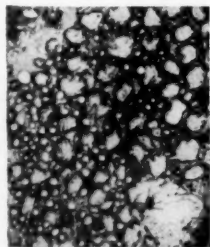


Abb. 13

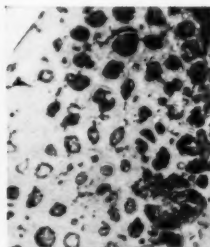


Abb. 14

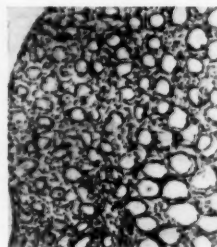


Abb. 15

Abb. 13 bis 15. Goldhamsterpapille, quer zu den Sammelrohren geschnitten (10 μ m dick), ionenoptisch (Abb. 13 und 14) bzw. im Lichtmikroskop (Abb. 15) 75fach. Gesamtvergrößerung 82. Abb. 13: Ionenbild nach 7 Minuten Emissionsdauer, Belichtungszeit 2 Minuten, Heizstrom 300 mA, Frühbild. Im Träger (Nickeloberfläche) sind Kratzer zu erkennen. Abb. 14: Ionenbild nach 20 Minuten Emissionsdauer, Belichtungszeit 2 Minuten, Heizstrom 300 mA, Spätbild. Abb. 15: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schnittes des selben Präparats, Nachbarstelle zum Ionenbild; Kernfärbung mit Hämalaun, gegengefärbt mit Erythrosin

Es ist zu erwarten, daß durch Verwendung dünnerer Schnitte und höherer Anodenfeldstärken das Auflösungsvermögen gesteigert werden kann. Durch gleichzeitige Beobachtung eines Mikrophotogramms, der Ionenbilder und der zugehörigen Massenspektrogramme am gleichen Objekt werden dann durch die ionenoptische Methode detailliertere Untersuchungen über die Alkali-verteilung im Gewebe möglich sein.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1957.

auf

diele
Bere
Abb
men

in c
trise
elek
zu c
des
aus
Zon
kon
wer

Lei
gef
ech
wu
fele
min

Ele

K.
me
ge

Über den Einfluß dielektrischer Nachwirkungen auf den Leitungsvorgang von CdS-Einkristallen im Bereich der Durchschlagsfeldstärke

Von K. W. Böer und U. Kümmel

Mit 11 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden experimentelle Untersuchungen behandelt, die zeigen, daß dielektrische Nachwirkungen den Leitungsvorgang in CdS-Einkristallen im Bereich höherer Feldstärken wesentlich beeinflussen können. Es wird die Abhängigkeit dieser dielektrischen Nachwirkungen von einer Reihe experimenteller Parameter, insbesondere der Leitfähigkeit angegeben.

1. Einleitung

In einer Reihe vorangegangener Arbeiten¹⁾ haben die Autoren versucht in den letzten Jahren gesammeltes experimentelles Material über die elektrische Leitfähigkeit im Bereich des Felddurchschlages nach der Theorie der elektrischen Anregung zu deuten. Sie versuchten, ihre experimentellen Befunde zu erklären, in dem sie annehmen, daß Elektronen allein durch die Wirkung des elektrischen Feldes, etwa durch Feldemission oder durch Stoßionisation, aus nichtleitenden Zuständen (Valenzband oder Termen in der verbotenen Zone) in leitende Zustände (Leitungsband) angeregt werden. Hierdurch konnten stationäre sowie nichtstationäre Leitfähigkeitsänderungen beschrieben werden.

Eine stationäre Leitfähigkeitsvermehrung wurde im Bereich des steilen Leitfähigkeitsanstieges beim Erreichen der kritischen Durchschlagsfeldstärke gefunden und durch gleichzeitige Messung der Elektronenbeweglichkeit als echte Vermehrung von Leitungselektronen festgestellt. In diesem Bereich wurde auch das Auftreten einer andauernden Elektrolumineszenz bei Gleichfeldern beobachtet, die indirekt auf eine fortwährende Entleerung von Lumineszenzzentren durch das elektrische Feld schließen läßt.

Nichtstationäre Vorgänge wurden bislang an Kristallen untersucht, deren Elektronenverteilung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, z. B. durch

¹⁾ K. W. Böer, U. Kümmel u. R. Rompe, Z. physik. Chem. **200**, 180 (1952); K. W. Böer u. U. Kümmel, Z. physik. Chem. **200**, 193 (1952); K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **14**, 341 (1954) und **16**, 181 (1955); K. W. Böer, U. Kümmel u. G. Mollgedey, Ann. Physik **17**, 344 (1956).

vorangegangene optische Anregung, war. Es wurde dabei festgestellt, daß durch Wirkung des elektrischen Feldes unterhalb der Durchschlagsfeldstärke die Rückführung in das thermodynamische Gleichgewicht beschleunigt wurde. So konnte z. B. das langzeitige Abklingen des Photostromes nach dem Abschalten der optischen Anregung durch Anlegen hoher elektrischer Felder beschleunigt werden. In ähnlicher Weise konnten durch sukzessive Steigerung der Feldstärke elektrisch angeregte Glowkurven²⁾ aufgenommen werden, die den bekannten thermisch angeregten Glowkurven weitgehend entsprechen. Die experimentellen Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen beider Arten von Glowkurven sind in voller Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen einer Elektronenbefreiung aus nichtleitenden Zuständen durch eine elektrische Anregung.

In letzter Zeit konnten nun Smith und Rose³⁾ eine Reihe dieser Experimente auch durch eine unterschiedliche theoretische Vorstellung, nämlich durch eine Elektroneninjektion und das Auftreten raumladungsbegrenzter Ströme, beschreiben.

Wir werden in einer folgenden Arbeit kritisch zu diesen Untersuchungen Stellung nehmen.

Es läßt sich, wie dort näher ausgeführt werden soll, zeigen, daß negative elektrostatische Aufladungen der Kristalle gegen die Umgebung, die Smith und Rose experimentell nachgewiesen haben und als direkte Bestätigung ihrer Vorstellungen betrachteten, wohl eine andere Ursache haben. So kann experimentell gezeigt werden, daß sie im wesentlichen durch die im folgenden zu beschreibenden volumeninhomogenen Effekte der Leitfähigkeit bedingt sind.

Wir sind daher der Ansicht, daß der von Smith und Rose vorgeschlagene Mechanismus den Leitungsvorgang in dem von uns untersuchten Feldstärkebereich bei CdS-Einkristallen unserer Elektrodenanordnung nicht wesentlich bestimmt.

Hingegen zeigte eine genauere Betrachtung des Leitungsvorganges, daß dieser im Bereich hoher Feldstärken durchaus nicht volumenhomogen ist. Zur quantitativen Diskussion des bislang publizierten experimentellen Materials über den Leitungsvorgang bei hohen Feldern ist es daher nötig, die Erscheinungen einer solchen volumeninhomogenen Leitung genauer zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nun speziell Polarisationserscheinungen hinsichtlich ihres Einflusses auf den Leitungsvorgang beschreiben und entsprechende Untersuchungsmethoden angegeben werden.

2. Experimentelle Untersuchungen

Es sollen hier diejenigen Polarisierungseffekte experimentell genauer untersucht werden, die den Leitungsvorgang durch die Erzeugung volumeninhomogener Felder wesentlich beeinflussen.

²⁾ K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **14**, 341 (1954). Es handelt sich hier um Leitfähigkeits-glowkurven

³⁾ R. W. Smith u. A. Rose, Physic. Rev. **97**, 1531 (1955).

A. Rose, Physic. Rev. **97**, 1538 (1955)

2.1. Untersuchung volumeninhomogener Polarisationen im Bereich hoher Gleichfelder

Zu diesem Zweck wurde die in Abb. 2 angegebene Meßanordnung benutzt: Der mit aufgedampften Indiumkontakten nach Abb. 1 versehene Kristall Kr konnte über einen Umschalter S_1 wahlweise an eine Hochspannungsquelle U oder an ein Elektrometer E gelegt werden. Der Kristall stellt das Dielektrikum eines kleinen Plattenkondensators C dar.

Durch Anlegen der Hochspannung U wird dieser Kondensator aufgeladen. Nach Umschaltung entlädt er sich über den Entladungswiderstand R . Den Entladungsvorgang eines einfachen Kondensators beschreibt das elementare Gesetz

$$U = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

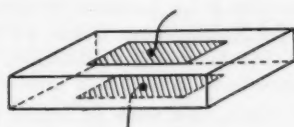


Abb. 1. CdS-Einkristall mit aufgedampften Indium-Flächenelektroden. Flächengröße etwa 5 mm^2 , Flächenabstand etwa $0,1 \text{ mm}$

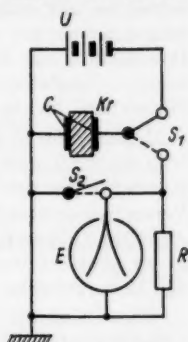


Abb. 2. Schaltskizze der Meßanordnung zur Bestimmung der Polarisationsspannung

Das experimentell gefundene Abklingen der Aufladung des Kristallkondensators weicht jedoch deutlich von dem einfachen Exponentialgesetz ab (vgl. Abb. 3). Das gemessene Abklingen verläuft wesentlich langsamer als es nach (1) zu erwarten ist.

Dieses Meßergebnis zeigt, daß keine einfachen Polarisierungseffekte im Sinne einer homogenen Polarisierung eines einheitlichen Dielektrikums vor-

liegen können. Die aus einer Zeitkonstanten⁴⁾ des Abklingens berechnete Kapazität des Kondensators ist u. U. um Größenordnungen höher, als es sich unter Benutzung der bekannten statischen Dielektrizitätskonstanten von CdS und der Geometrie des Kondensators ergibt. Der Verlauf des Abklingens hängt zudem in entscheidender Weise von Höhe und Dauer der angelegten Ladespannung ab. Er verläuft um so langsamer je größer und länger der Spannungsimpuls war. Dieser experimentelle Befund deutet auf die Existenz von bekannten dielektrischen Nachwirkungen an inhomogenen Dielektrika hin.

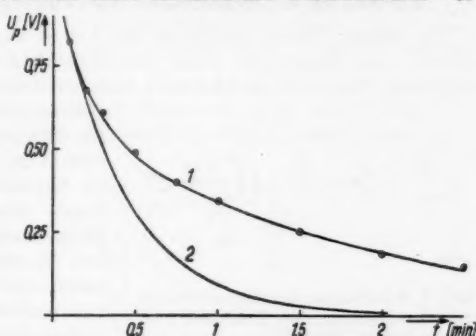


Abb. 3. Kurve 1: Abklingen der Polarisationsspannung; Kurve 2: exponentielles Abklingengesetz

⁴⁾ Da (1) oder eine ähnliche einfache Gesetzmäßigkeit vom experimentellen Verlauf nicht befolgt wird, ist die Angabe einer „Zeitkonstanten“ nur in einer sehr groben Vereinfachung möglich.

Nach K. W. Wagner⁵⁾ handelt es sich dabei um eine Anhäufung von Ladungen (Polarisation) an den Grenzen zwischen besser und schlechter leitenden Bereichen des Dielektrikums. Der Entladungsvorgang eines Kondensators mit einem solchen inhomogenen Dielektrikum ist i. a. bedeutend langsamer als mit einem homogenen Dielektrikum, da ein Verschwinden der Polarisation nur über den hohen Innenwiderstand des Dielektrikums funktioniert (langlebige Polarisation) und nicht mehr durch den meist kleineren Widerstand im Außenkreis bestimmt wird.

Eine solche langlebige Polarisation im Innern eines inhomogenen Dielektrikums muß nach Abschalten eines äußeren Feldes auch ein kurzzeitiges Kurzschließen des Kondensators überleben. Zu diesem Zweck wurde in die Versuchsanordnung der Abb. 2 ein weiterer Schalter S_2 eingebaut, der erst nach dem Umschalten des Kondensators C von der Stromquelle zum Elektrometer geöffnet wurde. Die hierdurch modifizierte Meßmethodik verändert die Meßergebnisse entsprechend Abb. 3 nur unwesentlich.

Diese Experimente zeigen, daß auch an kristallographisch einwandfreien CdS-Einkristallen⁶⁾ dielektrische Nachwirkungen auftreten. Sie machen sich um so mehr bemerkbar, je höher die angelegte Feldstärke ist.

Im Bereich sehr hoher Feldstärken ist nun die Leitfähigkeit von der Feldstärke abhängig, also wird hier auch die dielektrische Nachwirkung vom angelegten Feld beeinflusst werden. Umgekehrt wird jedoch auch die dielektrische Nachwirkung durch ihre Beeinflussung des Feldverlaufs eine Wirkung auf den Leitungsvorgang ausüben. Es sollte daher im Bereich hoher Feldstärken dieser Einfluß näher untersucht werden.

2.2. Einfluß der dielektrischen Nachwirkung auf den Leitungsvorgang

Zu diesem Zweck wurde die in Abb. 4 angegebene Meßanordnung verwandt. Der Strom, der durch den Kristall Kr , welcher gemäß Abb. 1 mit aufgedampften Indiumelektroden versehen wurde, fließt, wird mit Hilfe eines Gleichstrommeßverstärkers V gemessen.

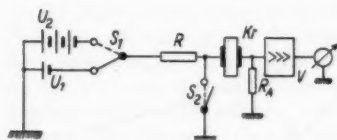


Abb. 4. Schaltskizze der Meßanordnung zur Bestimmung des Einflusses der dielektrischen Nachwirkung auf den Leitungsvorgang

gemessen werden kann. Der Widerstand R dient zur Stabilisierung des Stromes im Durchschlagsbereich. Der Widerstand R_A ist der Arbeitswiderstand des Meßverstärkers.

⁵⁾ K. W. Wagner, in H. Schering: Die Isolierstoffe der Elektrotechnik Berlin (1924).

⁶⁾ Entsprechende Stücke waren unter Benutzung eines Polarisationsmikroskops ausgemacht worden.

Die Spannung U_1 ist so klein gewählt (etwa 10 V), daß ihr Einfluß auf die zu messenden dielektrischen Nachwirkungen vernachlässigt werden kann. Die Spannung U_2 kann im Bereich von $1/10$ bis $9/10 U_{\text{Krit}}^{(7)}$ eingestellt werden und wird für eine Dauer von 0,5 bis 60 sec an den Kristall gelegt.

Die Dunkelleitfähigkeit der untersuchten CdS-Einkristalle ist so gering, daß bei den benutzten kleinen Saugspannungen U_1 keine zuverlässigen Strommessungen durchgeführt werden konnten. Überdies sind in diesem Bereich die Zeitkonstanten für das An- und Abklingen der dielektrischen Nachwirkungen unhandlich groß. Es wurden daher Kristalle bei höheren Leitfähigkeitswerten untersucht. Diese liegen im Bereich des langzeitigen Abklingens der Photoleitung nach dem Abschalten einer Lichtanregung vor.

Zur Messung wurde der Kristall zunächst im Ausläufer belichtet; dann wurde die Belichtung abgeschaltet und das Abklingen der Photoleitung aufgenommen (Kurve 1 in Abb. 5). Unter konstanten Versuchsbedingungen ist diese Meßkurve gut reproduzierbar. Nach erneuter Belichtung wird eine analoge Abklingkurve der Photoleitung bis zum Zeitpunkt t_1 aufgenommen. Dieser Zeitpunkt wurde so gewählt, daß sich im Anschluß daran die Photoleitung nur noch sehr langsam mit der Zeit ändert. Zur Zeit t_1 wird dann ein Spannungsimpuls von 0,5 sec Länge an den Kristall gelegt und nach dem anschließenden Zurückschalten auf die Saugspannung U_1 der Fortgang der Stromänderung verfolgt. Die Kurven 2, 3 und 4 zeigen den Strom-Zeitverlauf nach dem Anlegen von Impulsspannungen von 0,2, 0,7 und $0,8 U_{\text{Krit}}$. Für die Meßkurven

⁷⁾ U_{Krit} ist die Durchschlagsspannung der untersuchten Probe.

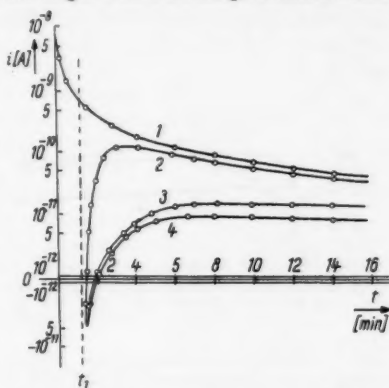


Abb. 5. Kurve 1: Abklingen der Photoleitung nach schwacher optischer Anregung; Kurve 2: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 1, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,2 U_{\text{Krit}}$ für die Dauer von 0,5 sec zum Zeitpunkt t_1 ; Kurve 3: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 2, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,7 U_{\text{Krit}}$; Kurve 4: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 2, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,8 U_{\text{Krit}}$. Bei den Meßkurven 2, 3 und 4 waren Saug- und Impulsspannung in gleicher Richtung gepolt

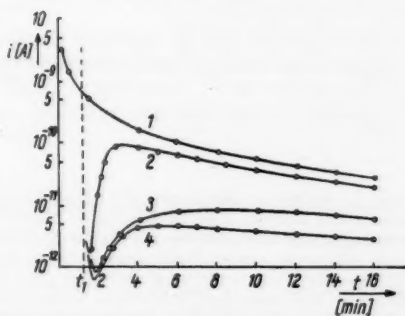


Abb. 6. Die Meßkurven 1 bis 4 entsprechen den Meßkurven 1 bis 4 der Abb. 5. Es wurden lediglich Saug- und Impulsspannung in entgegengesetzter Richtung gepolt

der Abb. 5 waren Saugspannung U_1 und Impulsspannung U_2 in gleicher Richtung gepolt. Für die entsprechenden Meßkurven der Abb. 6 waren beide Spannungsquellen entgegengesetzt gepolt.

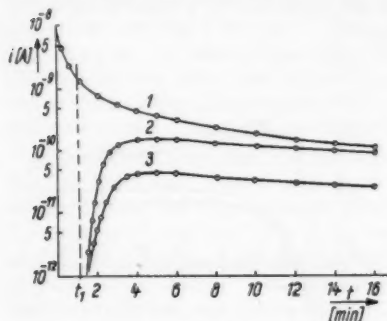


Abb. 7. Kurve 1: Abklingen der Photoleitung analog den Kurven 1 in den Abb. 5 und 6; Kurve 2: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 1, jedoch nach Anlegen eines Wechsellspannungsimpulses (50 Hz) von $0,2 U_{krit}$ für die Dauer von 0,5 sec zum Zeitpunkt t_1 ; Kurve 3: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 2, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,4 U_{krit}$

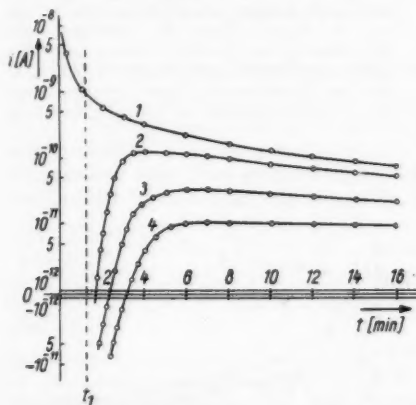


Abb. 8. Kurve 1: Abklingen der Photoleitung analog den Kurven 1 der Abb. 5 bis 7; Kurve 2: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 1, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,2 U_{krit}$ für die Dauer von 6 sec zum Zeitpunkt t_1 ; Kurve 3: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 2, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,2 U_{krit}$ für die Dauer von 36 sec; Kurve 4: Abklingen der Photoleitung wie Kurve 2, jedoch nach Anlegen eines Spannungsimpulses von $0,2 U_{krit}$ für die Dauer von 60 sec

Die Meßkurven der Abb. 7 sind in ganz ähnlicher Weise aufgenommen worden. Es wurde dabei lediglich der Gleichspannungsimpuls durch einen Wechsellspannungsimpuls (50 Hz) der angegebenen Größe und einer Zeitdauer von 0,5 sec ersetzt.

Ändert man an Stelle der Impulshöhe die Impulsdauer, so ergeben sich Meßkurven, wie sie in Abb. 8 angegeben sind. Die Impulsdauern betragen hier 6, 36 und 60 sec. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Wirkung der Spannungsimpulses um so größer ist, je länger der Impuls dauert.

Die Meßkurven der Abb. 5–8 zeigen — abgesehen von einem kleinen Anfangsbereich nach dem Abschalten des Hochspannungsimpulses — im wesentlichen das gleiche qualitative Verhalten. Nach diesem Anfangsteil, der unter bestimmten Versuchsbedingungen einen nichtmonotonen Verlauf zeigen kann (vgl. Abb. 6), steigt der gemessene Strom von sehr kleinen oder sogar von negativen Werten^{a)} her kommend an, durchläuft ein mehr oder minder ausgeprägtes Maximum und sinkt dann entsprechend dem Abklingvorgang der Photoleitung wieder ab. Dabei bleiben die Stromwerte jedoch stets unter denen der ungestörten Abklingkurve der Photoleitung.

^{a)} Hier fließt also ein Strom in entgegengesetzter Richtung zur Saugspannung U_1 .

2.3. Einfluß einer optischen Anregung auf die dielektrische Nachwirkung

Die Meßanordnung entspricht der in Abb. 4 angegebenen Schaltung. Zur Messung wird der Kristall zunächst belichtet und daran anschließend das Abklingen der Photoleitung nach dem Abschalten der optischen Anregung bis zu einem den Abb. 5 bis 8 entsprechenden Zeitpunkt t_1 abgewartet. Dann wird durch Betätigung des Umschalters S_1 ein Hochspannungsimpuls für 10 sec an den Kristall gelegt. Im Anschluß daran wird durch Schließen des Schalters S_2 der Kristall einseitig geerdet. Infolge der im Kristall durch die Vorbehandlung erzeugten dielektrischen Nachwirkung wirkt der Kristall als Stromquelle. Das zeitliche Abklingen des Entladungstromes kann mit Hilfe des Gleichstrommeßverstärkers V aufgenommen werden und ist in Abb. 9 in Kurve 1 wiedergegeben.

Wird der Kristall während dieses Abklingvorganges vom Zeitpunkt t_0 in Abb. 9 ab im Ausläufer belichtet, so steigt der Meßstrom zunächst rasch an, durchläuft ein Maximum und fällt anschließend steil unter den Wert der Kurve 1 ab (Kurve 2), Anstieg und Abfall der Kurve 2 sind um so steiler, je größer die Intensität der Lichtanregung ist.

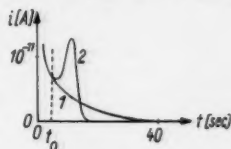


Abb. 9. Kurve 1: Abklingen des Entladungstromes im Dunkeln; Kurve 2: Abklingen des Entladungstromes wie Kurve 1, jedoch wurde der Kristall vom Zeitpunkt t_0 ab im Ausläufer belichtet

3. Diskussion der Meßergebnisse

Die in Abschnitt 21 angegebenen Experimente zeigen, daß bei den untersuchten CdS-Einkristallen der in Abb. 1 angegebenen Elektrodenform dielektrische Nachwirkungen auftreten. Es folgt daraus unter Verwendung der Wagnerschen Theorie der dielektrischen Nachwirkungen zwangsläufig, daß auch kristallographisch einwandfreie CdS-Einkristalle nicht räumlich homogen sind, sondern zumindest im Bereich hoher Feldstärken, bei denen dielektrische Nachwirkungen gefunden wurden, Gebiete verschiedener Leitfähigkeit enthalten.

Diese Anordnung besser und schlechter leitender Gebiete innerhalb eines CdS-Einkristalles wird den Feldlinienverlauf und damit auch den Leitungsvorgang beeinflussen. Die in Abschnitt 22 aufgeführten Experimente sollten einen Hinweis geben, wie groß diese Beeinflussung des Leitungsvorganges durch dielektrische Nachwirkungen ist.

3.1. Diskussion des Leitungsvorganges beim Auftreten dielektrischer Nachwirkungen

Die in Abb. 5 und 6 angegebenen Meßergebnisse zeigen, daß die dielektrische Nachwirkung zumindest kurz nach dem Spannungsimpuls einen ganz beträchtlichen Einfluß auf den Leitfähigkeitsvorgang im untersuchten Fall nehmen kann. Die in diesen Abbildungen angegebenen Meßkurven lassen sich verstehen wenn man annimmt, daß zwei in ihrer Wirkung zeitlich zu separierende Einflüsse der dielektrischen Nachwirkung den Kurvenverlauf wesentlich bestimmen.

Zur Erklärung soll in Abb. 10a der schematische Verlauf der Meßkurven angegeben werden. Je nachdem ob die Saugspannung U_1 gleich- oder der Impulsspannung U_2 entgegengerichtet war, stellt man im ersten Teil der Meßkurven den Verlauf α oder β fest. Im ersten Falle fließt zunächst der Meßstrom entgegen der angelegten Saugspannung U_1 , nimmt monoton ab,

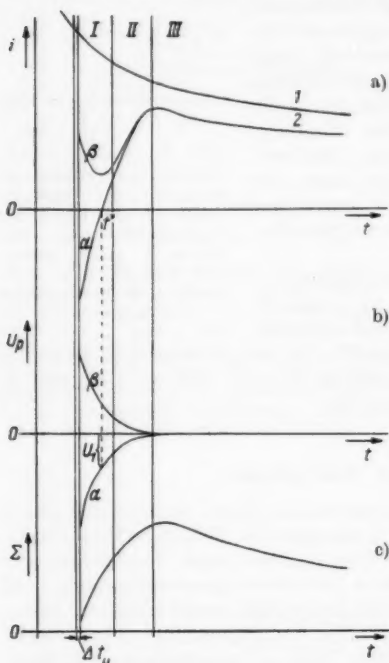


Abb. 10. a) Kurven 1 und 2: Schematische Darstellung des Abklingens der Photoleitung entsprechend den Meßkurven der Abb. 5, 6 und 8. Der Verlauf α entspricht der gleichen Polung zwischen Saug- und Impulsspannung, der Verlauf β einer entgegengerichteten Polung beider Spannungsquellen; b) Kurven α und β geben den Verlauf der Polarisationsspannung wieder. Zum Zeitpunkt t^* ist die Polarisationsspannung gleich der Saugspannung. c) Zeitlicher Verlauf des Leitwertes. Δt_v ist die zeitliche Dauer der Impulsspannung

theoretischen Überlegungen zur dielektrischen Nachwirkung von K. W. Wagner.

In Abb. 10c ist der zeitlich veränderliche Leitwert schematisch aufgetragen. Er nimmt zunächst von einem kleinen Wert nach dem Abschalten des Spannungsimpulses zu, durchläuft dann ein Maximum und nimmt im Bereich III mit der Zeit ab, wobei er laufend unter den Leitwerten der ungestörten Ab-

kehr nach einem Nulldurchgang sein Vorzeichen um und wächst wieder. Im zweiten Falle fließt der Meßstrom stets in Richtung der Saugspannung, durchläuft jedoch ein ausgeprägtes Minimum. Diesem ersten Teil (I) der Meßkurve schließt sich ein zweiter (II) an, in dem diese rasch ansteigt. In diesem Bereich ist die Meßkurve unabhängig von der relativen Polung von Saug- und Impulsspannung. Schließlich folgt nach Durchlaufen eines mehr oder weniger ausgeprägten Maximums ein abfallender Kurvenast (III).

In Abb. 10b ist die Polarisationsspannung durch die dielektrische Nachwirkung (in der Lit. auch Rückstandsspannung genannt) als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Sie wird positiv gezählt, wenn der Entladestrom in Richtung der Saugspannung und negativ, wenn er der Saugspannung entgegengerichtet ist. Diese Polarisationsspannung U_p addiert sich der äußeren Saugspannung U_1 und bewirkt eine entsprechende Veränderung des Meßstromes gemäß:

$$i(t) = [U_1 + U_p(t)] \cdot \Sigma(t). \quad (2)$$

$\Sigma(t)$ ist der zeitlich variable Leitwert des Kristalls. Der gemessene Kurvenverlauf des Abklingens der Polarisationsspannung entspricht weitgehend den Ergebnissen der

lingkurve 1 entsprechend Abb. 10a bleibt. Wir wollen der Deutung dieses Verlaufes unser Hauptaugenmerk widmen.

Zu diesem Zweck soll die Erscheinung der dielektrischen Nachwirkung etwas genauer betrachtet werden. Nimmt man an, daß der Kristall aus Bezirken verschiedener Leitfähigkeit besteht, so treten Polarisationserscheinungen auf, wie sie in Abb. 11 angegeben sind.

Es bewegen sich unter der Wirkung des durch die verschieden leitenden Bezirke inhomogenen Feldes Elektronen aus den besser leitenden Bezirken so, daß sie in Feldrichtung an der Begrenzung zu schlechter leitenden Bezirken verarmen und sich entgegen der Feldrichtung an den entsprechenden Begrenzungen stauen. Da die Dicken der Bezirke kleiner Leitfähigkeit relativ klein sein dürften, stellen diese Bezirke geometrisch kleine Kondensatoren relativ hoher Kapazität dar. Es lassen sich daher relativ große Ladungsmengen an diesen Gebilden speichern.

Die Anhäufung von Ladungen an den inneren Grenzflächen geschieht unter Wirkung des äußeren Feldes nur langsam, da es sich hier um ein Driften von Elektronen im Kristallinnern handelt und die Leitfähigkeit im betrachteten Falle sehr gering ist, so wird durch die Driftbewegung nur eine kleine Menge an Elektronen pro Zeiteinheit transportiert.

Durch das Anhaften der Elektronen an den Grenzflächen wird die Konzentration freibeweglicher Ladungsträger im Kristall herabgesetzt. Die Leitfähigkeit nimmt ab.

Wird das diese Polarisation hervorrufoende äußere Feld abgeschaltet, so wird sich der Raumladungszustand auszugleichen versuchen. Diese Neutralisierung der Aufladung kann naturgemäß ebenfalls nur sehr langsam geschehen. Eine zunächst auch von außen meßbare Polarisationsspannung nimmt daher langsam ab. Gleichzeitig steigt die Leitfähigkeit an, da die Konzentration freier Ladungsträger infolge des Abbaues von Raumladungsbereichen anwächst.

So ist zu verstehen, das entsprechend Abb. 10c nach dem Abschalten des Spannungsimpulses der Leitwert des Kristalls zunächst von sehr kleinen Werten anfangend langsam anwächst.

Der Rekombinationsprozeß, der zum Abklingen der Photoleitung führt, läuft jedoch parallel zu diesem Effekt weiter; im ungestörten Fall nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit laufend ab. Dieser Prozeß der Abnahme der Elektronenkonzentration mit Rekombination mit tiefliegenden Termen tritt nun in Konkurrenz zu dem zuvor beschriebenen Effekt einer Zunahme der Elektronenkonzentration infolge Auflösung der Polarisation. Da mit immer weitergehendem Abbau der Polarisation diese Konzentrationszunahme immer geringer wird, tritt bald ein Überwiegen des Abklingprozesses infolge Re-

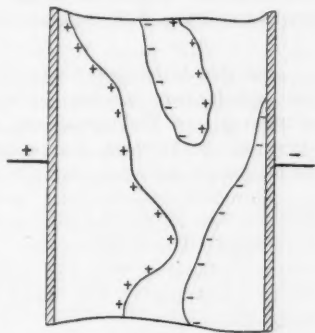


Abb. 11. Modellmäßige Darstellung der Aufladung eines inhomogenen Dielektrikums bei Anlegen eines äußeren Feldes. Das Gebiet ohne Polarisationszeichen stellt ein Gebiet kleinerer Leitfähigkeit dar

kombination ein; der Leitwert wird nach Durchlaufen eines Maximums jetzt mit der Zeit abnehmen, wie in Abb. 10c angegeben.

Die Tatsache, daß der Leitwert dieser Kurve stets unterhalb der ungestörten Abklingkurve liegt (vgl. auch Abb. 10a, Kurve 1 und 2) deutet darauf hin, daß durch Wirkung des Feldes während des Spannungsimpulses mehr Elektronen rekombinieren konnten als ohne Feld. Hier macht sich der Einfluß einer Feldanregung bemerkbar wie wir ihn in unseren vorangegangenen Arbeiten beschrieben haben.

Durch das hohe angelegte Feld werden Elektronen aus flachen Hafttermen, die die Leitfähigkeit während der Dauer des Abklingprozesses speisen, zusätzlich in das Leitungsband gebracht und können von hier aus bevorzugt rekombinieren. Dadurch erfolgt eine stärkere Entleerung der Haftterme als im ungestörten Fall, so daß der Abklingprozeß dadurch beschleunigt wird.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann zur Zeit noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden, in wie starkem Maße der Prozeß der elektrischen Anregung von Elektronen aus nichtleitenden in leitende Zustände die experimentell gefundenen Inhomogenitäten innerhalb des Kristalls modifiziert. Es ist jedoch bekannt, daß ganz minimale Feldstärkenunterschiede im Bereich der Durchschlagsfeldstärke, wie sie durch geringfügige Feldverzerrungen im Bereich von Kristallbaufehlern entstehen können, durchaus zu beträchtlichen Leitfähigkeitsunterschieden in verschiedenen Kristallbereichen führen können, indem Gebiete mit unterkritischer Feldstärke mit solchen kritischer Feldstärke abwechseln. Wir werden in der folgenden Arbeit⁹⁾ näher auf diese Frage eingehen.

Auch ist noch nicht mit genügender Sicherheit anzugeben, wie stark der Prozeß des Abklingens der Leitfähigkeit durch die Tatsache einer inhomogenen Elektronenverteilung beschleunigt wird. Sobald nämlich eine Rekombination stärker als linear von der Elektronenkonzentration abhängt (z. B. bimolekulare Rekombination), tritt an den Orten hoher Elektronenkonzentration eine besonders starke Rekombination auf. Bei Mittelung über das gesamte Kristallvolumen ist die Rekombination größer als im Falle einer gleichmäßigen Verteilung derselben Gesamtzahl freier Elektronen.

3.2. Diskussion der Zeitabhängigkeit der dielektrischen Nachwirkungen

Die Meßkurven der Abb. 8 zeigen, daß die dielektrischen Nachwirkungen um so größer und lang anhaltender werden, je länger der Hochspannungsimpuls am Kristall lag. Das ist verständlich¹⁰⁾, wenn man berücksichtigt, daß durch das Einsetzen der dielektrischen Nachwirkungen die Leitfähigkeit des Kristalls immer mehr abnimmt, wodurch eine weitere Verstärkung der dielektrischen Nachwirkung immer mehr Zeit benötigt. So müssen dann auch nach dem Abschalten des elektrischen Feldes die Gebiete I und II in Abb. 10, in denen die Polarisierungseffekte abklingen, zeitlich immer ausgedehnter werden.

Die Meßkurven der Abb. 7 bestätigen ebenfalls diese Überlegungen. Bei Wechsellspannungsimpulsen stehen nur sehr kleine Zeiten zur Ausbildung

⁹⁾ K. W. Böer und U. Kümmel, Ann. Phys. in Vorbereitung.

¹⁰⁾ Solange nicht der Bereich der Sättigung der dielektrischen Nachwirkung erreicht ist.

dieser Polarisierung zur Verfügung. Der Anfangsteil I in Abb. 10 verschwindet daher fast völlig. Der Teil II in Abb. 10 ist weiter zu kurzen Zeiten verschoben. Das Auftreten eines solchen Teiles zeigt jedoch, daß auch bei Wechselspannungsimpulsen (50 Hz) noch eine entsprechend kleinere dielektrische Nachwirkung festgestellt werden kann. Der Teil III in Abb. 10 ist in der Meßkurvenschar der Abb. 7 jedoch praktisch unverändert, verglichen mit den entsprechenden Meßkurven nach Anregung durch einen Gleichspannungsimpuls (vgl. Abb. 5 und 6). Der Mechanismus der elektrischen Anregung, der für die Ausbildung des Meßkurventeils III verantwortlich sein soll, ist auch für Wechselfelder in ähnlicher Weise wirksam. Hier ist nur die Dauer eines angelegten Feldes und nicht seine Richtung von Einfluß auf den Effekt.

3.3. Diskussion des Leitfähigkeitseinflusses auf die dielektrischen Nachwirkungen

Wird die Leitfähigkeit eines CdS-Einkristalls z. B. durch Belichtung vergrößert, so ist zu erwarten, daß sich die zeitliche Dauer der dielektrischen Nachwirkung verringert. Die Zeitkonstante des Entladungsvorganges der kleinen „Kondensatoren“ im Innern des Kristalls des in Abb. 11 gezeichneten Modells wird durch die Abnahme ihres jeweiligen Entladungswiderstandes, der durch die Strombahnen im Innern des Kristalls bestimmt wird, herabgesetzt.

Der in Abb. 9 angegebene experimentelle Verlauf bestätigt diese Überlegungen. Bei dieser Versuchsführung wirkt das Polarisationspotential als einzige Spannungsquelle. Der gemessene Strom ist dann der Quotient aus diesem Polarisationspotential und dem inneren Kristallwiderstand. Wird dieser Widerstand vom Zeitpunkt t_0 für die Meßkurve 2 durch eine Belichtung herabgesetzt, so muß der Strom zunächst sehr rasch (mit der Zeitkonstanten des Anklingens der Photoleitfähigkeit) zunehmen. Durch die Erhöhung des Stromflusses wird jedoch das Polarisationspotential rasch abgebaut. Der Strom muß daher nach Durchlaufen eines Maximums rasch unter die Meßkurve 1, bei der der Kristallwiderstand nicht verringert wurde, abfallen.

Diese Untersuchungen zeigen, daß es für den Nachweis von dielektrischen Nachwirkungen entscheidend auf die Wahl eines günstigen Wertes der Leitfähigkeit des CdS-Einkristalles ankommt. Ist diese zu groß, so treten zwar auch Polarisierungseffekte auf, das Polarisationspotential kann sich jedoch in sehr kurzer Zeit nach Beendigung des Spannungsimpulses wieder abbauen und ist daher gewöhnlich aus meßtechnischen Gründen bei kinetischen Untersuchungen nicht mehr nachweisbar. Bei sehr kleinen Leitfähigkeitswerten ist jedoch die Konzentration der freien Elektronen so gering, daß sich in kürzeren Impulszeiten kein genügend großes Polarisationspotential aufbauen kann, so daß auch hier der Effekt nicht besonders groß ist. Nur in einem relativ kleinen Leitfähigkeitsintervall wird die dielektrische Nachwirkung nach Anregung durch Spannungsimpulse als bestimmender Effekt in Erscheinung treten.

Die Verfolgung des langzeitigen Abklingens der Photoleitung schafft nun die Möglichkeit, durch entsprechende Wahl des Zeitpunktes für das Anlegen eines Hochspannungsimpulses den günstigsten Bereich zur Untersuchung der dielektrischen Nachwirkungen auszuwählen. Dies ist bei den im Hauptabschnitt 2 besprochenen Experimenten geschehen. Eine ähnliche Meßkurve,

die von uns in einer vorangegangenen Arbeit¹¹⁾ beschrieben wurde, ist bei höheren Leitfähigkeitswerten aufgenommen worden und zeigt daher keine ausgeprägten dielektrischen Nachwirkungen; hier tritt der Effekt der elektrischen Anregung allein in Erscheinung.

4. Zusammenfassung

Eine größere Zahl experimenteller Untersuchungen der Leitfähigkeit im Feldstärkebereich des Felddurchschlages wurde in vorangegangenen Arbeiten der Autoren beschrieben und durch eine elektrische Anregung von Elektronen aus nichtleitenden in leitende Zustände gedeutet.

Beim Anlegen hoher Gleichfelder können jedoch auch bei kristallographisch einwandfreien Kristallen beträchtliche dielektrische Nachwirkungen auftreten. Durch die hierdurch bedingte langlebige Polarisierung kann der Leitungsvorgang wesentlich beeinflusst werden. Eine Reihe experimenteller Untersuchungen der dielektrischen Nachwirkungen zeigt, daß diese nur in einem gewissen Leitfähigkeitsintervall von wesentlichem Einfluß auf die Meßergebnisse sind.

Es wird in jedem Falle nötig sein, zu untersuchen, welcher der angegebenen Effekte im jeweils vorliegenden Experiment dominiert. Die experimentelle Trennung beider Effekte gelingt durch kinetische Untersuchungen. Eine Verschiebung des Anteils der dielektrischen Nachwirkung kann durch eine Veränderung der Leitfähigkeit (z. B. durch Belichtung) erreicht werden.

Herrn Prof. Dr. R. Rompe möchten wir an dieser Stelle für sein stetes Interesse an unseren Arbeiten sowie für wertvolle Hinweise herzlich danken. Den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe danken wir für anregende Diskussionen. Herrn J. Auras danken wir für die Ausführung der im Abschnitt 2.2 beschriebenen Messungen.

¹¹⁾ K. W. Böer und U. Kümmel, Ann. Physik **14**, 348 (1954) Abb. 6.

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität und Laboratorium für die Physik des elektrischen Durchschlages der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1957.

Es
natur

D
von C
schur
ken k
schiel
natur
beob
das M
und
natur
größe
bekan
tung
atom
fläch
keit
ist m
zende
aus
weise
sehr

¹⁾
(1937
(1953
²⁾
(1951
³⁾
88 (19
R. H.
buch

Betriebsbedingungen des Tieftemperatur-Feldionenmikroskopes

Von Erwin W. Müller

Mit 8 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden einige weitere experimentelle Erfahrungen mit dem Tieftemperatur-Feldionenmikroskop mitgeteilt.

Das Feldemissionsmikroskop¹⁾ entstand 1936 im Forschungslaboratorium von G. Hertz. Seitdem hat es sich als ein nützliches Instrument zur Erforschung von Metalloberflächen erwiesen. Mit entsprechenden Versuchstechniken kann die Oberfläche im reinen Zustand oder mit atomaren Adsorptionsschichten bedeckt in einem Temperaturbereich von 4°K bis 2000°K beobachtet werden. Betreibt man das Mikroskop mit positiven Ionen²⁾ und insbesondere bei tiefen Temperaturen³⁾, so übertrifft es in Vergrößerung und Auflösung alle anderen bekannten mikroskopischen Einrichtungen, indem es die Auflösung des atomaren Gitters der Metalloberfläche ermöglicht. Die Anwendbarkeit unter optimalen Bedingungen ist nur auf die wenigen hochschmelzenden Metalle beschränkt, wie sich aus der Betrachtung der Arbeitsweise unmittelbar ergibt. Da der sehr komplexe Abbildungsmechanis-

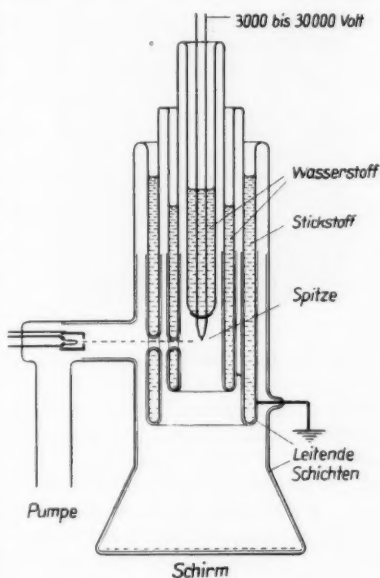


Abb. 1. Versuchsrohr

¹⁾ E. W. Müller, Z. Physik **106**, 541 (1937), *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **27**, 290 (1953).

²⁾ E. W. Müller, Z. Physik **131**, 136 (1951).

³⁾ E. W. Müller, Z. Naturforsch. **11a**, 88 (1956); J. Appl. Physics **27**, 474 (1956); R. H. Good, jr. u. E. W. Müller, *Handbuch der Physik* **21**, 174 (1956).

mus noch nicht in allen Einzelheiten verstanden ist und selbst bei Kenntnis aller Einzelvorgänge schwerlich streng behandelt werden kann, sollen hier einige weitere experimentelle Erfahrungen mitgeteilt werden.

Die beste Auflösung ist in einem Versuchsrohr nach Abb. 1 mit Heliumionen erreichbar, wenn die emittierende Spitze auf etwa 20°K gekühlt ist. Die seitlich angebrachte Atom- und Ionenstrahlquelle dient zum Beschuß des Objektes in Versuchen, die hier nicht betrachtet werden sollen. Der Vorgang der Abbildung wurde bereits in vorangehenden Arbeiten³⁾ beschrieben: Das Mikroskop enthält Helium von etwa 1 Mikron Druck. Thermische Bewegung und Anziehung durch Polarisierung bringen

$$Z = 80 p \alpha^{3/4} V^{3/4} r_0 / m^{1/4} k^{3/4} T^{3/4} \quad (1)$$

Atome pro sec zur Spitze. (p = Druck in dyn/cm², α = Polarisierbarkeit, V = Spannung an der Röhre, r_0 = Spitzenradius, m = Masse des Gasatoms, k = Boltzmannkonstante, T = Gastemperatur). Die Ionisierung erfolgt durch Austunnen eines Elektrons dicht oberhalb der Oberfläche, und zwar hauptsächlich von Atomen, die vorher schon die kalte Spitzenoberfläche berührt hatten und nach Akkomodation mit geringer Translationsgeschwindigkeit wieder verdampfen. Diese Atome entfernen sich von der Oberfläche nur bis zu einer mittleren Sprunghöhe

$$h = 3 k T_s r_0 / 4 \alpha F^2 \quad (2)$$

(T_s = Spitzentemperatur, F = Feldstärke an der Oberfläche) und kehren dann zurück, und dieser Prozeß wiederholt sich, bis irgendwann die Ionisation durch Austunnen des Elektrons eintritt, vornehmlich in Gebieten, wo die Feldstärke über herausstehenden Metallatomen lokal erhöht ist. Ionisation kann nur in einer Entfernung von der Oberfläche

$$h \geq (V_I - \Phi) / F \quad (3)$$

erfolgen, weil nur von da ab das Grundniveau des Elektrons oberhalb des Fermineaus im Metall liegt und das Elektron eintreten kann (V_I = Ionisierungspotential des Gasatoms, Φ = Austrittspotential des Metalles). Es ist einleuchtend, daß die beste Auflösung erreicht werden kann, wenn die Mehrzahl der Ionen möglichst dicht an der Oberfläche entsteht. Daher sollte die Spitzentemperatur so gewählt werden, daß die mittlere Sprunghöhe gleich der Mindestentfernung der erlaubten Ionisierung ist:

$$T_s = 4 \alpha F (V_I - \Phi) / 3 k r_0 \quad (4)$$

Die für die Ionisierung günstigste Feldstärke kann nur sehr ungenau durch angenäherte Berechnung der Austunnelwahrscheinlichkeit ermittelt werden. Bei der experimentell gefundenen größten Bildschärfe von $F = 400 \text{ MV/cm}$ für Helium ergibt sich eine optimale Temperatur von 17°K , d. h. praktisch die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes. Es sei bemerkt, daß der absolute Wert der optimalen Feldstärke nur auf $\pm 10\%$ genau bekannt ist, daß aber die relative Einstellung des Feldes innerhalb 2% kritisch ist, und daß die weiter unten angegebenen Feldstärken sich alle auf die als 400 MV/cm angenommene Feldstärke für Helium beziehen.

Für Neon erhält man aus Gl. (4) als günstigste Temperatur bei der experimentell besten Feldstärke von 350 MV/cm 25°K , also praktisch ebenfalls

Wasserstofftemperatur. Unverständlich bleibt, warum bei der gleichen Spitze und gleichem Gasdruck das Leuchtschirmbild mit Neon etwa 12mal schwächer erscheint als das Heliumionenbild. Wegen der doppelt so großen Polarisierbarkeit des Neons muß das Mikroskop auch mit niedrigerem Gasdruck betrieben werden, um unzulässig starke Streuung der Ionen auf ihrem Wege zum Schirm zu vermeiden. Ein Neonionenbild ist daher sehr lichtschwach. Es wird außerdem durch eine Lichterscheinung im Gasraum um die Spitzen- schleife im Kontrast verschlechtert.

Im Falle von Wasserstoff ist noch nicht festgestellt worden, wie groß der relative Anteil von Atom- und Molekülionen im Bilde ist. Nach Inghram und Gomers⁴⁾ massenspektroskopischen Untersuchungen überwiegen bei kleinen Feldstärken die Molekülionen und bei größeren die Atomionen, aber es ist nicht bekannt, wo der optimale Arbeitspunkt für die mikroskopische Abbildung liegt. Auch wurden diese Messungen an einer mit adsorbiertem Sauerstoff bedeckten Wolframoberfläche ausgeführt. Sauerstoff beginnt etwa bei 400 MV/cm zu desorbieren. Vermutlich ist bei tiefen Temperaturen und vollkommener Akkomodation mit einer Dissoziation des Wasserstoffmoleküls zu rechnen. Die optimale Temperatur für atomaren Wasserstoff wäre 10,3° K, für molekularen 18,7° K.

Experimentell ergibt sich, daß man mit Helium und Kühlung mit flüssigem Wasserstoff benachbarte Wolframatome von 2,74 Å Abstand, wie sie in den Ketten quer zu den [111]-Zonenlinien vorkommen, gerade eben trennen kann (Abb. 2 u. 3). Der Spitzenradius scheint dabei nicht von großem Ein-



Abb. 2



Abb. 3

Abb. 2 u. 3. Abbildung mit Helium (20° K)

fluß zu sein, solange er klein genug ist, um die in Anbetracht des Leuchtschirm- und photographischen Kornes erforderliche Vergrößerung zu liefern. Aus diesem Grunde und auch um die zur Erzeugung der 400 MV/cm erforderliche Spannung nicht zu hoch zu treiben wurde bisher hauptsächlich mit Spitzenradien unter 1000 Å gearbeitet. Beim Betrieb mit Neon ist die Bildschärfe ein klein wenig besser, es können die 2,74 Å-Atomketten häufiger aufgelöst werden als mit Helium. Mit Wasserstoff erhält man keine bessere

⁴⁾ M. G. Inghram and R. Gomer, J. chem. Physics **22**, 1279 (1954).

Auflösung als etwa $4,5 \text{ \AA}$, und der Bildkontrast ist auch viel geringer als bei Helium.

Die vergleichsweise zum Helium bessere Auflösung beim Neon weist auf einen bisher noch nicht erklärten Masseneffekt hin. Es wurden daher weitere Versuche mit Wasserstoff und Deuterium an derselben Spitze unmittelbar nacheinander, so daß dieselben Atome auf der Oberfläche gesehen werden konnten, angestellt. Da auf einem Wolframkristall nur Abstände von $2,74 \text{ \AA}$, $3,16 \text{ \AA}$, $4,47 \text{ \AA}$, $5,23 \text{ \AA}$ usw. vorkommen, wurden zur genaueren Beurteilung der Bildqualität noch weitere einzelne Wolframatome durch Aufdampfen auf die sonst glatte $[011]$ -Ebene kondensiert. Abb. 4 zeigt die Oberfläche mit



Abb. 4. Abbildung mit Deuterium (20° K)

Deuterium abgebildet. Auf die Wiedergabe des Vergleichsbildes mit Wasserstoff kann hier verzichtet werden. Es erscheint praktisch identisch, nur ist die allgemeine Bildschärfe um schätzungsweise 30% geringer.

Der Masseneffekt könnte qualitativ dadurch erklärt werden, daß zwar die verschiedenen schweren Atome nach Gl. (2) im Mittel die gleiche Höhe beim Herumhüpfen auf der Oberfläche erreichen, daß aber die schwereren langsameren Atome sich länger am inneren Rand der Ionisierungszone aufhalten, wo die Ionisierungswahrscheinlichkeit sehr viel größer ist. Im Mittel werden daher die Ionen der schwereren Isotope näher an der Oberfläche entstehen und mehr Einzelheiten abbilden können.

Die vergleichsweise gute Qualität der Heliumionenbilder hat vermutlich noch eine andere Ursache. Bei der großen Feldstärke von 400 MV/cm können keine gasförmigen Verunreinigungen die Oberfläche erreichen, so daß die einmal durch Feldverdampfung gereinigte Oberfläche selbst bei nicht besonders guten Vakuumverhältnissen beliebig lange völlig unverändert gehalten werden kann. Mit dem hierfür speziell entwickelten Farbphotoverfahren des Bildvergleiches⁵⁾ konnte experimentell festgestellt werden, daß im Verlauf von Stunden auch nicht ein einziges Fremdatom angelagert wird. Wenn aber Sauerstoff einmal chemisch gebunden ist, wird er bei 400 MV/cm noch nicht vollständig desorbiert. Es dürfte sicher sein, daß Wasserstoff bei tiefen Temperaturen und der Betriebsfeldstärke von 200 MV/cm auf einer Wolframoberfläche fest adsorbiert ist. Die kleinen Wasserstoffatome sitzen vermutlich in den zurückliegenden Kanten längs der Gitterstufen, wodurch die lokale Feldstruktur in der Ionisierungszone wesentlich ausgeglichen wird. Das Ionenbild muß dann Kontrast und Auflösung verlieren. Trotzdem ist es nötig, die Eignung anderer Gase als Helium für die Abbildung zu untersuchen. Bei 400 MV/cm besitzen nur die Metalle Wolfram, Rhenium, Tantal und Molybdän eine genügend geringe Feldverdampfungsgeschwindigkeit, um lange Belichtungszeiten ohne Bildänderung zu gestatten. Bei den knapp 200 MV/cm die für die Abbildung mit Wasserstoffionen benötigt werden, sind dagegen zahl-

⁵⁾ E. W. Müller, Z. Elektrochem. Im Druck.

reiche andere Metalle beobachtbar. Kupfer zeigt z. B. bei etwa 250 MV/cm und 80° K eine Feldverdampfungsgeschwindigkeit von einer Atomlage pro sec, so daß bei Kühlung mit Wasserstoff und nur 200 MV/cm Abbildungsfeld brauchbare Bilder erhalten werden können.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann man leider nicht auf die Kühlung mit flüssigem Wasserstoff verzichten, wenn man eine gute Auflösung erstrebt. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs kann man mit Helium noch die atomare Struktur der Oberfläche erkennen, während bei Abbildung mit Wasserstoffionen die atomaren Gitterstufen kaum noch zu erkennen sind. Die Gitterstufen, die vom Verfasser²⁾ und später von Drechsler und Mitarbeitern⁶⁾ mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur abgebildet worden sind, stellen immer Stufen von einem Mehrfachen eines Netzebenenabstandes dar.

Doppelte Stufen bilden sich beispielsweise auf Wolfram aus, wenn ein Feld von etwa 200 MV/cm bei 600° C kurzzeitig angelegt wird, oder in ähnlicher Weise, wenn ohne angelegtes Feld die Oberfläche mit einer adsorbierten Sauerstoffschicht auf über 600° C erhitzt wird (Abb. 5—7). Durch Feldverdampfung

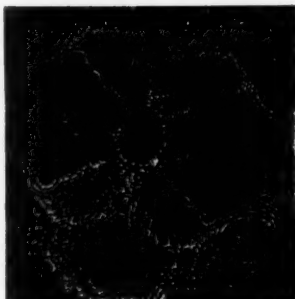


Abb. 5. Abbildung bei 20° K

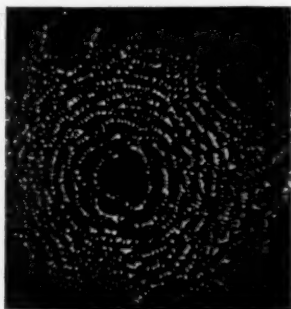


Abb. 6. Abbildung bei 600° K

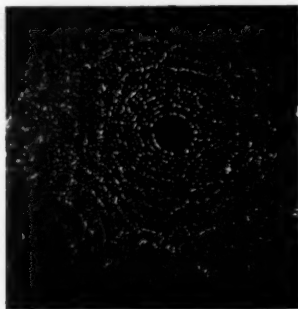


Abb. 7. Abbildung bei 100° K

bei niedriger Temperatur können dann die Doppelstufen wieder zu einfachen abgebaut werden, weil an den vorstehenden Kanten die Feldstärke besonders hoch ist.

Die Reinigung der Spitzenoberfläche durch Felddesorption und Feldverdampfung⁷⁾ kann dazu benutzt werden, von Adsorptionsschichten vollkommen freie Oberfläche ohne Erhitzen und unter nur mäßigen Vakuumbedingungen herzustellen. Mit Heliumionen können Bilder wie Abb. 2 u. 3 in nicht aus-

⁶⁾ M. Drechsler, G. Pankow u. R. Vanselow, Z. physik. Chem. **4**, 249 (1954).

⁷⁾ E. W. Müller, Physic. Rev. **102**, 618 (1956).

geheizten Mikroskopröhren erhalten werden, und es eröffnet sich die Möglichkeit, ein Tieftemperatur-Feldionenmikroskop mit leicht auswechselbarer Spitze und Innenphotographie zu konstruieren. Damit kann die Oberflächenstruktur von kalt bearbeiteten Metallen untersucht werden. Abb. 8 zeigt als Beispiel einen kalt gezogenen Wolframdraht, der elektrolytisch bei Zimmertemperatur angespitzt wurde und in einem nicht ausgeheizten Mikroskop photographiert wurde. Durch Feldverdampfung bei Zimmertemperatur (500 MV/cm) oder bei 80° K (550 MV/cm) können einzelne Atome oder beliebig viele Atomlagen von der Oberfläche abgetragen werden.

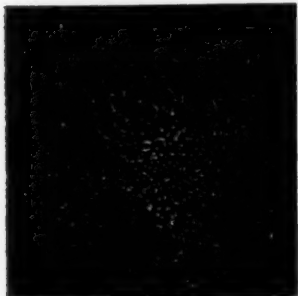


Abb. 8. Abbildung mit Helium im nicht ausgeheizten Mikroskoprohr (20° K)

Die Objektbeeinflussung durch den Abbildungsvorgang ist abgesehen von der Feldverdampfung lose gebundener Adsorptionsschichten oder hervorstehender Atome sehr gering. Die auftreffenden polarisierten Gasatome haben eine Energie von $\frac{1}{2} \propto F^2$, entsprechend 0,11 eV für Helium bei 400 MV/cm. Die Verdampfungsenergie von Metallionen im Feld ist

$$Q = A + e V_M - e \Phi - \frac{1}{2} e^3 F^2 \quad (5)$$

(A = Verdampfungswärme und V_M = Ionisierungspotential des Metallatoms), wobei der letzte negative Summand die Erniedrigung der Energieschwelle durch den Schottky-Effekt beschreibt⁷⁾. Für Wolfram bei 400 MV/cm und einem lokalen Felderhöhungsfaktor von 1,4 ergibt sich eine Verdampfungswärme von 3,26 eV, also ganz erheblich größer als die Auftreffenergie der polarisierten Atome.

Die Oberfläche wird weiter durch die von den Gasatomen ausgetunnelten Elektronen aufgeheizt. Sie treten unter optimalen Abbildungsbedingungen dicht oberhalb des Fermi-niveaus ein und übertragen also nur Energien von der Größenordnung 1 eV auf das Metall, was bei der hohen Wärmeleitung nur zu einer äußerst geringen Aufheizung führt. Um dies überzeugend zu demonstrieren, wurde die Aufheizung unter extremen Bedingungen gemessen. Bei einem Druck von 40 Mikron Helium und einer Feldstärke von 500 MV/cm war der Ionenstrom von einer Spitze mit 800 Å Radius etwa 10^{-8} A. Die Feldstärke ist so groß, daß die Ionisierung im Mittel schon bei etwa 25 Å Abstand vor der Spitze eintritt. Die Elektronen treffen daher die Spitze mit etwa 100 eV Energie und einer Energiedichte von größenordnungsmäßig 10 kW/cm². Die bei diesem Versuch mit flüssigem Stickstoff gekühlte Spitze erwärmte sich dabei um 56°, wie aus der Geschwindigkeit der Feldverdampfung einwandfrei gemessen werden konnte. Unter normalen Abbildungsbedingungen ist die Stromdichte 50mal geringer, die mittlere Elektronenenergie ebenfalls um denselben Betrag, und die Wärmeleitfähigkeit der Spitze ist bei Wassertemperatur höher. Daraus ergibt sich, daß die Oberfläche praktisch kalt bleibt. Die Spitze wird weiter noch von einigen schnellen Elektronen getroffen, die im Gasvolumen oder am Schirm ausgelöst werden. Ein Versuch, in dem die Spitze bei angelegtem Feld von 400 MV/cm mit Elektronen von 20 kV bei

einer geschätzten Stromdichte von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ beschossen wurde, ergab das Verschwinden von 5 Oberflächenatomen innerhalb einer Minute, also ein vernachlässigbarer Effekt.

University Park, Pa., USA., the Pennsylvania State University.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1957.

Die Messung kernparamagnetischer Relaxationszeiten mit Spin-Echos und freier Induktion

Von H. Pfeifer, H. Winkler und G. Ebert

Mit 5 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden zwei Methoden zur Messung der longitudinalen und der transversalen kernparamagnetischen Relaxationszeit beschrieben. Es zeigt sich, daß das in der Literatur als Hahnsche Spin-Echo-Methode bekannte Verfahren die longitudinale Relaxationszeit über einen nach langen Zeiten praktisch unbegrenzten Bereich zu messen gestattet, während bei der Messung der transversalen Relaxationszeit die Selbstdiffusion eine obere Grenze setzt. Bei der Methode von Carr-Purcell wird der Einfluß der Selbstdiffusion durch Verwendung von Impulsen definierter Breite und Intensität eliminiert, wodurch beliebig lange Zeiten meßbar werden. Im Gegensatz zur Hahnschen Methode ist die Messung jedoch stark abhängig von geringen Fehljustierungen, was insbesondere die Messung langer Relaxationszeiten erschwert. Es wurden sowohl die longitudinale als auch die transversale Relaxationszeit von wäßrigen Kupfersulfatlösungen über einen Bereich von drei Zehnerpotenzen gemessen. Blockschaltbild und Schaltbilder der verwendeten Apparatur werden angegeben.

Bei der Beobachtung kernparamagnetischer Resonanzen wird die zu untersuchende Probe (z. B. Wasser) in ein magnetisches Gleichfeld gebracht und die Magnetisierung nach Anlegen eines hochfrequenten magnetischen Störfeldes senkrecht zum Gleichfeld gemessen. Resonanzerscheinungen treten auf, wenn die Frequenz des Störfeldes der Larmorbedingung für die betrachteten Atomkerne genügt. Die beiden wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Resonanzerscheinungen sind die Abtastmethode (stationärer Resonanzdurchgang), wobei man mit der Frequenz des Störfeldes „unendlich langsam“ über die Resonanz hinwegstreicht, und die Impulsmethode, bei der das Störfeld in Form kurzer intensiver Impulse angelegt wird. Zur Deutung des Verhaltens der Kernmagnetisierung hat man zwei Relaxationszeiten eingeführt, die sogenannte longitudinale oder thermische Relaxationszeit und die transversale oder Gesamtreaxationszeit. Die longitudinale Relaxationszeit, die ein Maß für die Spin-Gitter-Wechselwirkungen darstellt, wollen wir wie üblich mit T_1 bezeichnen und mit T_2 die transversale Relaxationszeit, die durch die Spin-Gitter- und die Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt wird^{1) 2)}.

¹⁾ N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Physic. Rev.* **73**, 670–712 (1948).

²⁾ F. Bloch, *Physic. Rev.* **70**, 460–473 (1946).

Bei der Abtastmethode werden sowohl T_1 als auch T_2 aus der Linienform gemessen. Es lassen sich auf diese Weise aber nur relativ kurze transversale Relaxationszeiten ($\approx 10^{-3}$ sec) bestimmen, da die Linienbreite außer von T_2 noch von der Inhomogenität des magnetischen Gleichfeldes³⁾ und der verwendeten Apparatur⁴⁾ abhängt. Kurze longitudinale Relaxationszeiten ($\approx 10^{-3}$ sec) lassen sich zwar prinzipiell durch Messung der Signalgröße als Funktion der Hochfrequenzamplitude bei bekanntem T_2 ermitteln, jedoch scheitert die praktische Durchführung meist an der geringen erreichbaren Genauigkeit. Longitudinale Relaxationszeiten von der Größenordnung Sekunde kann man aus der zeitlichen Änderung der Signalamplitude nach Einwirken einer Störung relativ genau bestimmen. Ein Verfahren¹⁾, das gewisse Ähnlichkeit mit den Impulsmethoden hat.

Bei der Hahn'schen Spin-Echo-Methode^{5) 6)} werden zur Messung der transversalen Relaxationszeit zwei hochfrequente Impulse verwendet, deren Frequenz der Larmorbedingung genügt. Nennen wir τ den zeitlichen Abstand der beiden Impulse, so entsteht τ Sekunden nach dem zweiten Impuls eine spontane Magnetisierung, das Echo, dessen Amplitude a sich aus der Gleichung

$$a = A \exp \left\{ -\frac{2\tau}{T_2} - \frac{5}{3} K \tau^3 \right\}$$

ergibt⁷⁾. K ist hierbei eine Konstante, die vom Selbstdiffusionskoeffizienten der Probe und von der Feldinhomogenität abhängt. Herrscht über den Probenbereich ein linearer Gradient des magnetischen Gleichfeldes

$$G = \frac{dH}{dl},$$

dann ist

$$K = (\gamma G)^2 D,$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis der das Echo erzeugenden Atomkerne ($\gamma_{\text{Proton}} = 2,675 \cdot 10^4$ cgs) und D den Selbstdiffusionskoeffizienten ($D_{\text{Wasser}} = 2 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec) der Probe darstellt. Trägt man

$$\frac{1}{2\tau} \ln \left(\frac{A}{a} \right),$$

wobei A die Amplitude des Echos extrapoliert für $\tau = 0$ ist, über τ^2 auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung (5/6) K und deren Nullordinate $1/T_2$ ergibt. Auf diese Weise ist es möglich, transversale Relaxationszeiten von etwa 0,1 msec an zu messen⁸⁾. Eine obere Grenze des Verfahrens ergibt sich, sobald

$$\frac{5}{6} K \tau^2 \gg \frac{1}{T_2}$$

wird, da dann der relative Fehler von $\frac{1}{2\tau} \ln \left(\frac{A}{a} \right)$ mit kleiner werdendem τ stark anwächst, und eine geringe Änderung der Steigung der Geraden die Nullordinate stark verschiebt. Für $D = 2 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec (Wasser) und einen

³⁾ U. Dolega, Ann. Physik **16**, 153–162 (1955).

⁴⁾ H. Pfeifer, Ann. Physik **15**, 311–324 (1955).

⁵⁾ E. L. Hahn, Physic. Rev. **80**, 580–594 (1950).

⁶⁾ H. Winkler, Z. exp. Techn. d. Phys. **4**, 241–248 (1956).

⁷⁾ T. P. Das, A. K. Saha, Physic. Rev. **93**, 749–756 (1954).

⁸⁾ H. Pfeifer, Z. exp. Techn. d. Phys. **4**, 248–252 (1956).

Feldgradienten von etwa 1 Gauß/cm ergibt sich also, daß transversale Relaxationszeiten

$$T_2 \gg \sqrt[3]{\frac{6}{5K}} \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$$

nach der Hahnschen Methode nicht mehr meßbar sind.

Um beliebig lange transversale Relaxationszeiten messen zu können (Wasser hat vermutlich eine transversale Relaxationszeit von zwei Sekunden), benötigt man statt zweier hochfrequenter Impulse eine Gruppe von Impulsen⁴⁾, die folgenden Bedingungen genügen müssen: Der Abstand des ersten Impulses der Gruppe vom zweiten ist halb so groß wie der Abstand aller folgenden Impulse untereinander. Nennen wir die Amplitude der (linear polarisierten) Impulse $2H_1$, so muß, wenn t_{w1} die Breite des ersten Impulses und t_{wc} die der folgenden Impulse ist,

$$\gamma H_1 t_{w1} = \frac{\pi}{2}; \quad \gamma H_1 t_{wc} = \pi$$

gelten. Es sei τ_c der Abstand des ersten Impulses vom zweiten, und wir beginnen die Zeitählung mit dem ersten Impuls, dann wirken also Impulse zu den Zeiten

$$0, \tau_c, 3\tau_c, 5\tau_c \dots$$

auf das Spinsystem ein. Wie Theorie und Experiment zeigen, entstehen Echos mit äquidistantem Abstand zwischen den „ π -Impulsen“, d. h. zu den Zeiten

$$2\tau_c, 4\tau_c, 6\tau_c,$$

wobei die Amplitude der Echos sich zu

$$a_{(t)} = A \exp \left\{ -\frac{t}{T_2} - K \frac{t^3}{12 n^2} \right\}$$

ergibt. Wir sehen also, daß, wenn die Anzahl n der Impulse genügend groß ist, d. h.

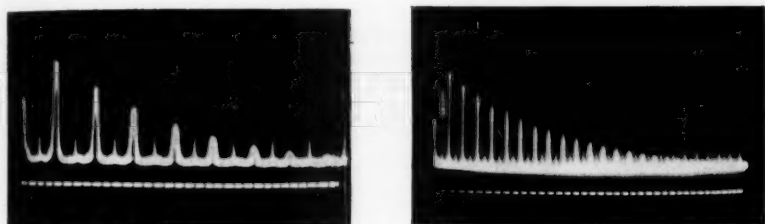
$$n \gg \sqrt{\frac{K T_2^3}{12}} \\ \approx 35 \sqrt{T_2^3}$$

für $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $G = 1 \text{ Gauß/cm}$, die Amplitude der Echos exponentiell mit der Zeitkonstanten T_2 abnimmt. Abb. 1 zeigt Echoserien, die nach dieser Methode mit der unten beschriebenen Apparatur erhalten wurden. Derartige Messungen werden aber — abgesehen von dem erhöhten elektronischen Aufwand — dadurch erschwert, daß die Echoamplituden im Gegensatz zur Hahnschen Methode¹⁰⁾ kritisch von der Resonanzeinstellung abhängen. Dies folgt anschaulich schon aus der Tatsache, daß die Impulsgruppen gegenüber einzelnen Impulspaaren ein schmaleres Fourierspektrum besitzen. Während überdies bei Hahn die Impulsbreiten und die Impulsintensitäten die Zeitkonstante des Abfalls der Echoamplitude und damit die T_2 -Messung nicht beeinflussen, ist hier auf genaue Einstellung der Impulsbreiten bzw. der Intensitäten insbesondere der „ π -Impulse“ zu achten. Ge-

⁹⁾ H. M. Carr, E. M. Purcell, Physic. Rev. **94**, 630–638 (1954).

¹⁰⁾ H. Pfeifer, Ann. Physik **17**, 23–27 (1955).

ringe Abweichungen von den geforderten Einstellungen machen sich besonders bei großen Impulszahlen und am Ende der Echoserien in einem steileren Abfall bemerkbar, wodurch zu kurze Relaxationszeiten vorgetäuscht werden. Es empfiehlt sich, die genaue Justierung dann durch Beobachtung der Echos jeweils am Ende der Impulsgruppen durchzuführen. Abb. 2 zeigt Messungen



a) $1 \cdot 10^{20}$ Ionen/cm³, Zeitmarkenabstand 0,5 msec
b) $2 \cdot 10^{19}$ Ionen/cm³, Zeitmarkenabstand 2 msec

Abb. 1. Serien von Spin-Echos aus wäßrigen Kupfersulfatlösungen bei Verwendung von Impulsgruppen nach Carr-Purcell

der transversalen Relaxationszeit an wäßrigen Lösungen von Kupfersulfat bis zu Verdünnungen, die aus den erwähnten Gründen bisher noch nicht untersucht werden konnten. Die Messungen wurden bei Temperaturen von $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ sowohl nach der Hahnschen als auch nach der Carr-Purcell'schen Methode durchgeführt, wobei jedoch für $T_2 \gtrsim 50$ msec die Hahnsche Methode nicht mehr verwertbare Resultate lieferte.

Zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 verwendet man bei der Hahnschen Methode drei Impulse, wodurch zusätzlich vier weitere Echos entstehen, die als sekundäre Spin-Echos bezeichnet werden. Nennen wir den Abstand des dritten Impulses vom ersten T , so erscheinen Echos zu den Zeiten

$$T + \tau; 2T - 2\tau; 2T - \tau; 2T$$

abgesehen vom primären Echo zur Zeit 2τ . Wir haben hierbei wieder die Zeiten vom ersten Impuls an gemessen. Von den sekundären Echos ist für Messungen der longitudinalen Relaxationszeit T_1 nur das Echo zur Zeit $T + \tau$ geeignet, und zwar erhält man für die Amplitude dieses Echos den Ausdruck⁷⁾:

$$a_{(T+\tau)} = A_{(\tau)} \exp \left\{ -T \left(\frac{1}{T_1} + K\tau^2 \right) \right\}.$$

Im Gegensatz zum primären Echo nimmt also die Amplitude als Funktion von T auch bei nicht vernachlässigbarer Diffusion stets exponentiell ab. Bezeichnen wir mit T_m die Größe

$$\left(\frac{1}{T_1} + K\tau^2 \right)^{-1}$$

die sich unmittelbar als Zeitkonstante aus einer Echoserie (a als Funktion von T bei konstantem τ) bestimmen läßt, und tragen $1/T_m$ als Funktion von τ^2 auf, so erhalten wir wieder eine Gerade, deren Steigung K und deren Nullordinate $1/T_1$ gibt. Im Gegensatz zur analogen Messung der transversalen

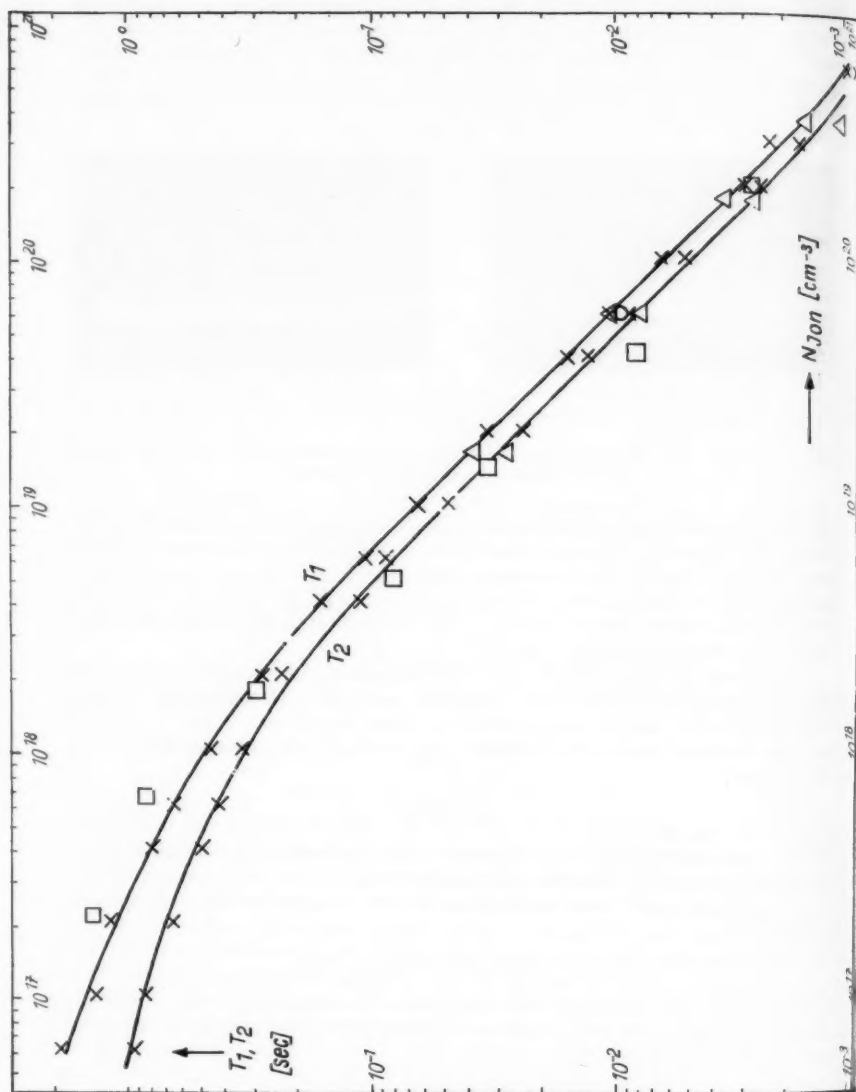


Abb. 2. Longitudinale und transversale Relaxationszeit wäßriger Kupfersulfatlösungen im Konzentrationsbereich von 1 Mol/Liter bis 10^{-4} Mol/Liter. Temperatur $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Zum Vergleich sind die von anderen Autoren (vgl. Text) bisher gemessenen Werte mit eingetragen. \square T_1 nach Bloembergen; \triangle Laukien, Schlüter; \circ Conger, Selwood ($T_1 = T_2$ angenommen)

H. Pf

Relax

daß s

Stabi

Impu

Echo

Relax

In

geben

stören

werde

daß d

und

sogen

Spin

freien

bezei

d. h.

sich

Impu

überl

d. h.

werde

man

tuden

A

daß e

Breit

Gleich

frequ

sowol

hinre

reich

A

zeit

Zum

gezei

6 · 10

Liter

11

12

13

Relaxationszeit ist hier der relative Fehler von $1/T_m$ unabhängig von τ , so daß sich auch beliebig lange Zeiten messen lassen. Vorteilhaft ist wieder die Stabilität gegen Abweichungen von der Resonanz und die Tatsache, daß die Impulsbreiten und Intensitäten keinen Einfluß auf die Zeitkonstante der Echoeinhüllenden besitzen. Nachteilig ist, daß man für die Messung einer Relaxationszeit mehrere Echoserien auswerten muß.

Im Prinzip wesentlich einfacher ist eine von Carr und Purcell⁹⁾ angegebene Methode zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit, bei der der störende Diffusionseinfluß von vornherein nicht in Erscheinung tritt. Es werden zwei Impulse verwendet, deren Breiten t_{w1} und t_{w2} man so einregelt, daß der erste einen „ π -Impuls“ und der zweite einen „ $\frac{\pi}{2}$ -Impuls“ darstellt, d. h.

$$\gamma H_1 t_{w1} = \pi; \gamma H_1 t_{w2} = \frac{\pi}{2}$$

und es wird das unmittelbar auf den zweiten Impuls folgende Signal, die sogenannte freie Induktion, beobachtet. Wie aus dem Vektormodell der Spin-Echo-Methode sofort folgt⁵⁾⁶⁾, ergibt sich dann für die Amplitude dieser freien Induktion, wenn wir mit τ den zeitlichen Abstand der beiden Impulse bezeichnen:

$$a(\tau) = A \left\{ 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right\},$$

d. h. für $\tau = \tau_0 = T_1 / \ln 2$ besitzt die freie Induktion eine Nullstelle, woraus sich unmittelbar T_1 berechnen läßt. Die Einstellung der Breite des ersten Impulses ist kritisch, da — wie man sich an Hand des Vektormodells leicht überlegen kann — allgemein gilt:

$$a(\tau) = A \left\{ 1 - (1 - \cos \gamma H_1 t_{w1}) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right\}$$

d. h. bei Abweichungen von $\gamma H_1 t_{w1}$ von π zu kleine T_1 -Werte vorgetäuscht werden. Die Breite des zweiten Impulses beeinflußt die Meßwerte nicht, man erhält lediglich bei Abweichungen von $\gamma H_1 t_{w2}$ von $\frac{\pi}{2}$ kleinere Amplituden der freien Induktion.

An Hand des Vektormodells kann man sich außerdem leicht überlegen, daß eine Abweichung von der Resonanz ähnlich wirkt wie eine Änderung der Breite des ersten Impulses, und daß die Verteilungsfunktion des magnetischen Gleichfeldes über die Probe nicht zu breit und symmetrisch zur Zentralfrequenz sein muß. Im Gegensatz zur Hahnschen Methode¹¹⁾ hat man sowohl bei der T_2 - als auch bei der T_1 -Messung nach Carr-Purcell auf hinreichende Homogenität des hochfrequenten Magnetfeldes im Probenbereich zu achten.

Abb. 2 zeigt die Resultate von Messungen der longitudinalen Relaxationszeit an denselben Proben, die bei den T_2 -Messungen Verwendung fanden. Zum Vergleich sind die bisher von anderen Autoren gemessenen Werte mit eingezeichnet¹⁾¹²⁾¹³⁾. Der untersuchte Konzentrationsbereich von $6 \cdot 10^{20}$ bis $6 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm³ entspricht einer molaren Konzentration von etwa 1 Mol/Liter bis 10^{-4} Mol/Liter. Der mittlere Fehler sowohl für die T_2 - als auch für

¹¹⁾ H. Pfeifer, Z. angew. Physik **7**, 389–391 (1955).

¹²⁾ R. L. Conger, P. W. Selwood, J. chem. Physics **20**, 383–387 (1952).

¹³⁾ G. Laukien, J. Schlüter, Z. Physik **146**, 113–126 (1956).

die T_1 -Werte liegt bei etwa 5° , und ist im wesentlichen auf Fehler bei der Messung der Signalamplituden zurückzuführen, da die Genauigkeit der Zeitmessung durch Eichung mit einem Quarzsender um etwa eine Größenordnung besser war. Der Fehler bei der Einstellung der Probenkonzentrationen ist kleiner als 1% . Das verwendete Kupfersulfat wurde als analysenrein von der Firma „Laborchemie Apolda“ bezogen. Der Gehalt an anderen paramagnetischen Ionen (Eisen, Nickel) war kleiner als $0,007\%$. Die Herstellung der Proben fand nicht unter Luftabschluß statt, so daß sie den normalen Prozentsatz gelösten Sauerstoff enthalten.

Eine strenge Theorie zur Berechnung von Relaxationszeiten existiert bisher noch nicht. Unter der Annahme einer einzigen Korrelationszeit wurde von Bloembergen, Purcell und Pound¹⁾ eine Beziehung zwischen T_1 und T_2 abgeleitet, die für den Fall, daß die Korrelationszeit klein gegen die Larmperiode ist,

$$T_2 = 0,85 T_1$$

liefert. Aus Abb. 2 erkennt man, daß die geforderte Proportionalität zwischen T_1 und T_2 erfüllt ist. Wie von Bloembergen selbst angegeben wird¹⁾, darf man aber dem Proportionalitätsfaktor kein zu großes Gewicht beimessen, infolge einer gewissen Willkür bei der Festlegung von Integrationsgrenzen bei der T_2 -Berechnung. Wie die Bloembergensche Theorie weiter zeigt, setzt sich die longitudinale Relaxationszeit T_1 für Lösungen paramagnetischer Ionen aus zwei Anteilen zusammen: Dem Anteil, der herrührt von der magnetischen Wechselwirkung der Protonen T_{1D} und dem Anteil, der bestimmt wird durch die Wechselwirkung mit den paramagnetischen Ionen. Es ergibt sich, wenn μ_{eff} das effektive magnetische Moment der paramagnetischen Ionen, η die Zähigkeit der Lösung, T die absolute Temperatur, k die Boltzmannkonstante und N_{Iom} die Zahl der paramagnetischen Ionen im cm^3 ist

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1D}} + \mu_{\text{eff}}^2 N_{\text{Iom}} 12 \pi^2 \eta^2 / 5 k T.$$

Man sieht aus Abb. 2, daß die für größere Konzentrationen geforderte Proportionalität zwischen T_1 und N_{Iom} in der doppeltlogarithmischen Darstellung gut erfüllt ist.

Die verwendete Apparatur (vgl. auch²⁾) besteht im wesentlichen aus vier Hauptteilen. Abb. 3 zeigt das Blockschaltbild. Der Impuls-generator erzeugt Gleichspannungsimpulse, die im Tastsender in Hochfrequenzimpulse trans-

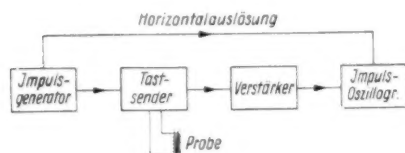


Abb. 3. Blockschaltbild der Gesamtapparatur

poniert werden und auf die Probe wirken. Es empfiehlt sich, um einerseits ein möglichst homogenes Hochfrequenzfeld über die Probe zu erhalten und um andererseits einen möglichst großen Füllfaktor für den Empfang der Kernsignale zur Verfügung zu haben, mit zwei Spulen zu arbeiten. Die Impulse

und die Signale werden im Verstärker nivelliert und auf dem Oszillographen sichtbar gemacht, dessen Horizontalauslenkung direkt durch den Impuls-

¹⁾ N. Bloembergen, Dissertation, Leiden 1948.

generator gesteuert wird. In Abb. 4 ist das Schaltbild des verwendeten Impuls-
generators wiedergegeben. Man erkennt drei Kanäle. Der Multivibrator
am Anfang des obersten Kanals dient zur Steuerung der Impulsgruppen. Der

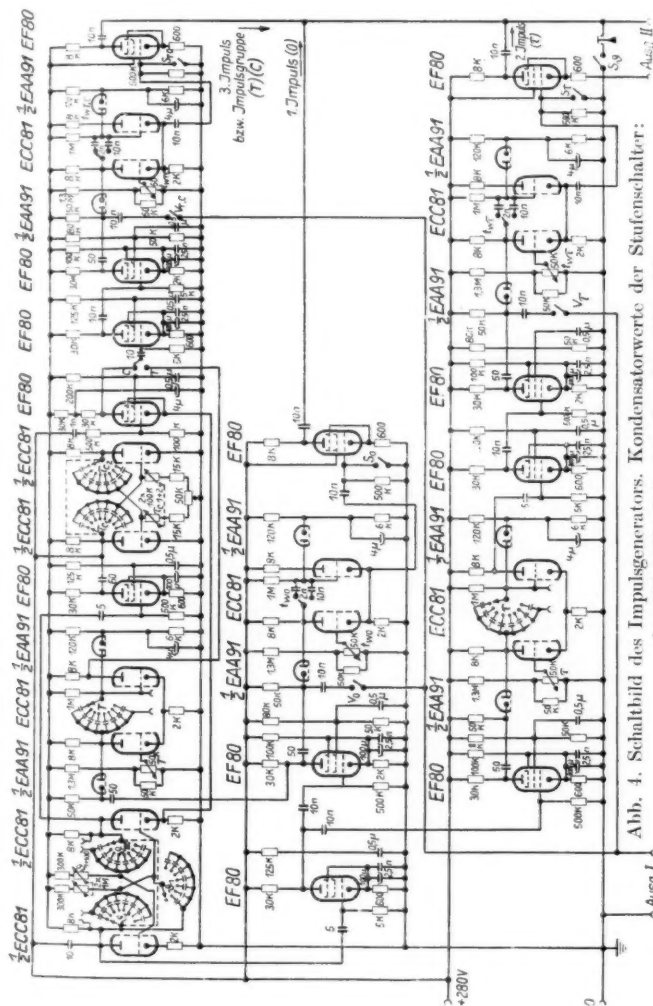


Abb. 4. Schaltbild des Impulsgenerators. Kondensatorwerte der Stufenschalter:

ϕ_1 : 100; 200; 500; 1 n; 2 n; 5 n; 10 n; 20 n

ϕ_{100} : 0; 10 n; 50 n; 0,1 μ ; 0,2 μ ; 0,5 μ ; 1 μ ; 2 μ

ϕ_{100} : 10 n; 20 n; 50 n; 0,1 μ ; 0,2 μ ; 0,5 μ ; 1 μ ; 2 μ

τ_c u. τ_{c1} : 1 n; 10 n; 50 n; 0,1 μ ; 0,2 μ ; 0,5 μ ; 1 μ ; 2 μ

τ u. T : 1 n; 10 n; 50 n; 0,1 μ ; 0,2 μ ; 0,5 μ ; 1 μ ; 2 μ

mittlere Kanal erzeugt den ersten Impuls einer Gruppe, dessen Breite am
Potentiometer t_{w0} regelbar ist. Der zweite Impuls (bei einer Messung der trans-
versalen Relaxationszeit nach Hahn oder der longitudinalen Relaxationszeit

Messung der Abgabe von in Reinst Eisen gelöstem Stickstoff ins Vakuum

Von R. Jaeckel und H. Junge

Mit 3 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird eine Methode zur Messung der Gasabgabe von Metallen ins Vakuum beschrieben. Diese beruht darauf, daß bei gewissen Systemen Gas—Metall die Dämpfung (Maximaldämpfung) elastischer Schwingungen von der Menge des im Metall gelösten Gases abhängt. Solche Messungen werden zunächst an dem System Stickstoff—Eisen durchgeführt.

Die Bestimmung der von Metallen ins Vakuum abgegebenen Gase durch die Messung der zeitlichen Veränderung im Gasraum stößt bekanntlich auf Schwierigkeiten. Demgegenüber verdient eine Methode wesentliche Vorzüge, die es gestattet, zur Bestimmung der abgegebenen Gase die zeitliche Änderung der im Metall verbleibenden Gasmengen zu messen. Hierfür schien uns folgende Methode Aussicht auf Erfolg zu versprechen. Die Dämpfung elastischer Schwingungen von Metallen ist in gewissen Fällen abhängig von den im Metall gelösten Gasmengen. Diese Dämpfung zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur charakteristische Maxima (s. z. B. die Arbeiten von Snoek¹⁾, Dijkstra²⁾, Zener³⁾, Polder⁴⁾, Wepner⁵⁾, Fast⁶⁾ und andere). Eine solche Kurve für die Dämpfung der Drehschwingungen eines Reinsteisendrahtes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 1. Nach Wepner⁵⁾ gilt für die Dämpfung im Maximum, die direkt proportional der gelösten Gasmenge ist, die folgende Beziehung: Einem logarithmischen Dekrement der Maximaldämpfung von $\Delta = 0,1$ entspricht ein Gehalt von 0,0414 Gewichtsprozent Stickstoff in Eisen, sofern das Dämpfungsmaximum in der Gegend von 21° C eintritt.

Durchführung der Messungen

Zur Gasbeladung von Reinsteisendrähten mit Stickstoff wurden die Drähte zunächst etwa 3 Stunden in einem Gasraum von feuchtem H₂ bei 950° C ge-

¹⁾ J. L. Snoek, Physika, Den Haag, 8, 711/33 (1941).

²⁾ L. J. Dijkstra, Philips Res. Rep. 2, 357/81 (1947).

³⁾ C. Zener, Elasticity and unelasticity of metals, Chicago Press, Chicago 1948.

⁴⁾ D. Polder, Philips Res. Rep. 1, 5—12 (1945).

⁵⁾ W. Wepner, Arch. Eisenhüttenw., Düsseldorf 27, 449/52 (1956).

⁶⁾ J. D. Fast u. M. B. Verrijs, J. Iron Steel Inst. 176, 24/27 (1954).

glüht. Dies geschah, um in den Drähten vorhandene Zieh textures zu beseitigen, und um außerdem Reste von Kohlenstoff und Stickstoff bei Anwesenheit von Wasserstoff durch Desorption aus dem Eisen zu entfernen. Anschließend wurden die Eisendrähete einem zweiten Glühprozeß bei 580°C für etwa 3 Stunden in einem Gasstrom von H_2 mit wahlweise 5 bis 10% NH_3 unterworfen. Der

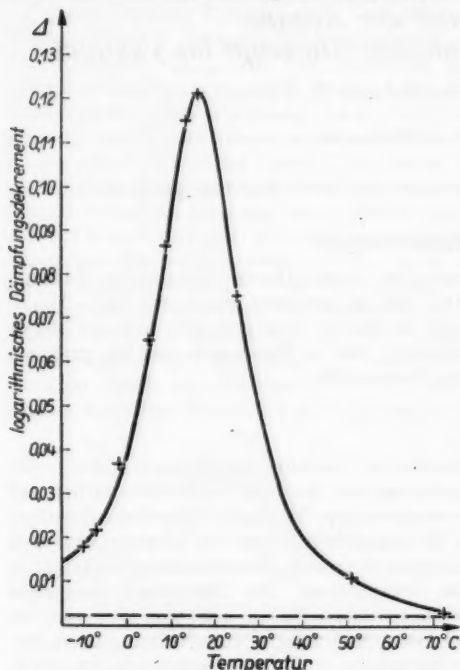


Abb. 1. Innere Dämpfung Δ eines stickstoffhaltigen Reineisendrahtes. Bei einer Schwingungsdauer $\tau = 2,2$ sec. erschien der Maximalwert der Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur bei 16°C. Die Schwingungen wurden an einem 23,5 cm langen und 0,3 mm dicken Draht in einer Atmosphäre von 50 Torr Wasserstoff vorgenommen. Die Höhe des Dämpfungsmaximum $\Delta_m = 0,121$ abzüglich der Grunddämpfung $\Delta_0 = 0,0047$ ergibt die innere Dämpfung $\Delta = 0,116$. Dieser Wert entspricht einem Stickstoffgehalt von 0,048 Gew.-% in α -Eisen

zeigt dieser Abfall einen Rückgang der gelösten Stickstoffmenge an. Dies rührt daher, daß der Stickstoff zum Teil mit Eisen eine chemische Verbindung eingeht und als Nitrid ausgeschieden und damit für die Dämpfung der Schwingungen unwirksam wird (siehe Abb. 2). Wir haben festgestellt, daß nach dem Rückgang der Dämpfung infolge Nitridausscheidung (anschließend soll unter Dämpfung der Einfachheit halber immer das logarithmische Dekrement im Maximum der Dämpfungskurven Abb. 1 und 2 verstanden werden) durch

zweite Glühprozeß hatte den Zweck, Stickstoff in Eisen zu lösen. Hierbei war der Zusatz von Wasserstoff erforderlich, da in einem Gasraum aus reinem Stickstoff keine Aufnahme des Stickstoffs in Eisen erfolgt, wie fremde⁶⁾ und eigene Messungen gezeigt haben. Die Notwendigkeit des Zusatzes von Wasserstoff zeigt also, daß es sich bei der Aufnahme von Stickstoff in Reineisen um eine aktivierte Adsorption handelt. Anschließend an den zweiten Glühprozeß wurden die Drähete in Wasser abgeschreckt, um den bei 580°C gelösten Stickstoff auch bei Zimmertemperatur gelöst zu halten. Mißt man nach einer solchen Vorbehandlung die Dämpfung der Drehschwingungen bei konstant gehaltener Frequenz in Abhängigkeit von der Temperatur, so erhält man Kurven, die bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum zeigen (nach Art der Abb. 1). Die Höhe des Maximums fällt jedoch mit der Zeit ab. Da andererseits diese Höhe direkt proportional ist dem in Eisen gelösten Stickstoff,

einen anschließenden Glühprozeß von etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde in reiner N_2 -Atmosphäre von $580^\circ C$ der Stickstoff wieder im α -Eisen in Lösung gebracht werden kann, und zwar derart vollständig, daß nach diesem Glühprozeß, der ebenfalls durch Abschrecken der Drähte in Wasser beendet wird, derselbe Wert für die Dämpfung gemessen wird, wie zu Anfang.

Messung der Desorption von in Eisen gelöstem Stickstoff ins Vakuum

Hierzu wurden zunächst Reinsteisendrähte von 0,3 mm und 0,4 mm Durchmesser⁷⁾ nach der oben beschriebenen Methode mit Stickstoff beladen und anschließend ihre Dämpfungen Δ_0 gemessen. Auf diese Weise ist also nach dem oben Gesagten auch die Anfangskonzentration des in Eisen gelösten Stickstoffs c_0 bekannt.

Einige so vorbehandelte Drähte wurden 60 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert, wobei wiederum zu unterscheiden war zwischen Drähten, die bei 760 Torr Luft und anderen, die bei einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr aufbewahrt wurden (s. die Tabelle 1 Zeile 1–4).

Die Dämpfungsmessung nach der Lagerung zeigte einen erheblichen Abfall, der offenbar auf Ausscheidung von gelöstem Stickstoff als Eisennitrid zurückzuführen war. Diese Vermutung fand ihre Bestätigung darin, daß die Proben, nachdem sie dem erwähnten Glühprozeß in

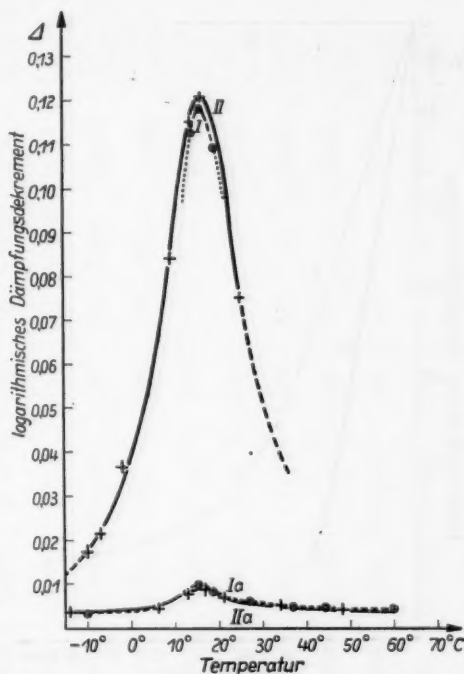


Abb. 2. Abnahme der Dämpfung infolge der Ausscheidungsvorgänge. Zwei Reinsteisendrähte (\varnothing 0,3 mm; Länge 23,5 cm) wurden auf ihren Gehalt an gelöstem Stickstoff durch Messung der Maximaldämpfung untersucht (Kurven I und II). Im Anschluß daran lagerten beide Drähte 3 Tage lang bei Zimmertemperatur, der eine (Kurve I) in Luft, der andere (Kurve II) im Vakuum bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Nach drei Tagen wurden die Dämpfungen beider Drähte ermittelt. Unabhängig von der Lagerungsart hatte das Dämpfungsmaximum gleichmäßig abgenommen. (Kurven Ia und IIa) Meßpunkte des ersten Drahtes: \oplus ; Meßpunkte des zweiten Drahtes: $+$. Diese bei Zimmertemperatur erfolgte Abnahme des Dämpfungsmaximums wird ausschließlich der Ausscheidung des Stickstoffs als Eisennitrid zugeschrieben.

⁷⁾ Das benutzte Reinst Eisenmaterial wies folgende Verunreinigungen auf: 0,003% C; 0,003% Si; 0,002% Mn; 0,011% S; 0,002% Al; 0,001% Cr; 0,001% Cu; 0,0008% N; 0,001% Ni; 0,016% O.

reiner Stickstoffatmosphäre unterzogen waren, wieder dieselbe Dämpfung wie vor der Lagerung zeigten⁸⁾. Das Verhältnis der aus den Dämpfungen Δ_0 und Δ berechneten Stickstoffkonzentrationen zu Anfang c_0 und zu Ende c

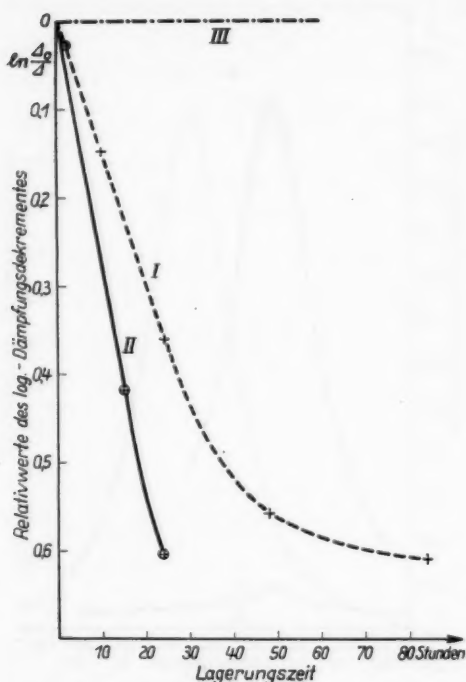


Abb. 3. Messung der Desorption von in α -Eisen gelöstem Stickstoff ins Vakuum. Änderung des Verhältnisses von End- zur Anfangskonzentration logarithmisch gegen die Lagerungszeit aufgetragen. Kurve I: \varnothing 0,4 mm und Kurve II: \varnothing 0,3 mm: Lagerung: Druck: $2 \cdot 10^{-6}$ Torr; Temp. 520°C . Kurve III: \varnothing 0,4 mm, \varnothing 0,3 mm: Lagerung: Druck $2 \cdot 10^{-6}$ Torr; Temperatur: 20°C . Jeder Meßpunkt bezieht sich gemäß Tabelle I auf einen besonderen Draht. Meßpunkte der 0,3 mm starken Drähte \oplus ; Meßpunkte der 0,4 mm starken Drähte $+$

0,3 mm Durchmesser und für 0,4 mm Durchmesser (s. die Tabelle 1, Zeile 5–11, sowie die Abb. 3). Die Werte der Tabelle 1 sind in Abb. 3 graphisch wiedergegeben. Die Kurve I zeigt die Messungen mit Drähten von 0,4 mm Durchmesser bei 520°C , Kurve II Drähte von 0,3 mm bei 520°C , die Kurve III

hat in allen Zeilen den Wert eins. Durch die Lagerung der Drähte bei Zimmertemperatur war also weder in Luft von Atmosphärendruck noch im Hochvakuum eine Desorption von Stickstoff erfolgt.

Nachdem bei Zimmertemperatur keine Änderung des Stickstoffgehaltes in Eisen festgestellt werden konnte, wurden anschließend einige weitere Drahtproben nach Ermittlung der Dämpfung Δ_0 bei 520°C in einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr gelagert. Die Erwärmung erfolgte dabei durch direkten Stromdurchgang. Nachdem die Drähte diesem Prozeß verschieden großen Zeitintervallen unterworfen worden waren, wurden auch sie etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in reiner N_2 -Atmosphäre bei 580°C nachgeglüht und dann in Wasser abgeschreckt, um eine eventuelle nach Abschalten des Stromes erfolgte Nitridausscheidung rückgängig zu machen. Die nunmehr beobachteten Dämpfungswerte und die daraus errechneten Stickstoffkonzentrationen in Eisen zeigen einen deutlichen Abfall mit der Zeit, und zwar in verschiedener Weise für die Drahtproben von

⁸⁾ Jedenfalls erscheint die Glühzeit von $\frac{1}{2}$ Stunde unter den genannten Bedingungen in reinem N_2 zu kurz, um Desorptionen oder Absorptionen messen zu können.

Durchmesser	Schwingungsdauer der Dreh- schwin- gung	Tempe- ratur f. d. Maxi- mal- Dämp- fung	Bei T_0 gemessene logar. Dekre- ment der Dämp- fung	Logar. Dekre- ment der Grund- dämpf- ung	Logar. Dekre- ment der inneren Dämp- fung bei T_0	Lagerung des Drahtes nach Messung von Δ_0		Tempera- tur	Dauer der Lage- rung	Bei T_0 gemessene Dämpfung nach der Lagerung	Bei T_0 gemessene Dämp- fung nach Glühen des Drahtes ($1/3$ Std.) in reinem N_2	$\frac{c}{c_0} = \frac{\Delta}{\Delta_0}$	$\frac{\Delta_0}{\ln \Delta}$
						Druck	°C						
						Torr	Std.						
\varnothing	τ	T_0	Δ_M	Δ_0						$\tilde{\Delta}_M$			
mm	sec	°C											
0,3	230	15,5	0,113	0,0051	0,108	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 20	60	0,00731	0,115	$\frac{0,110}{0,108} \approx 1$	0	
0,3	228	15,5	0,113	0,0049	0,108	760	~ 20	60	0,00728	0,114	$\frac{0,109}{0,108} \approx 1$	0	
0,4	222	17	0,0366	0,0033	0,0333	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 20	60	0,0125	0,0363	$\frac{0,033}{0,0333} \approx 1$	0	
0,4	218	17	0,0348	0,0028	0,0320	760	~ 20	60	0,0115	0,0360	$\frac{0,0338}{0,0320} \approx 1$	0	
0,3	230	15,5	0,115	0,005	0,110	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	24	—	0,0324	$\frac{0,0274}{0,110}$	0,6038	
0,3	208	16,0	0,155	0,005	0,150	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	2	—	0,146	$\frac{0,141}{0,155}$	0,02687	
0,3	228	15,5	0,120	0,005	0,115	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	15	—	0,0444	$\frac{0,0439}{0,115}$	0,418	
0,4	228	18	0,0456	0,003	0,0426	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	10	—	0,0332	$\frac{0,0302}{0,0426}$	0,14874	
0,4	230	18	0,0684	0,003	0,0654	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	24	—	0,0315	$\frac{0,0285}{0,0654}$	0,35952	
0,4	235	17,5	0,1011	0,003	0,0971	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	84	—	0,02703	$\frac{0,0240}{0,0971}$	0,6073	
0,4	238	17,5	0,0950	0,003	0,0920	$2 \cdot 10^{-5}$	~ 520	48	—	0,0285	$\frac{0,0255}{0,0920}$	0,55752	

*) In dieser Spalte wurde für Δ stets Δ_M abzüglich Δ_0 eingesetzt.

beide Drahtdurchmesser bei Zimmertemperatur. Die Kurve II verläuft logarithmisch linear, wie zu erwarten war. Die Kurve I zeigt im unteren Teil eine Krümmung. Dies dürfte dadurch zu erklären sein, daß die Drahtproben während der Lagerung bei 520°C durch direkten Stromdurchgang erwärmt wurden. Auf diese Weise konnte keine konstante Temperatur auf der ganzen Länge der Drahtproben erzielt werden. Die Folge davon war, daß an den kälteren Enden eine langsamere Desorption erfolgte und dadurch die Messung, wie Kurve I zeigt, in ihrem unteren Teil verfälscht wurde. Zusammenfassend ergibt sich also, daß unter den oben geschilderten Bedingungen bei einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr und einer Temperatur von 520°C eine meßbare Desorption von Stickstoff aus α -Eisen festgestellt werden kann.

Aus den Kurven I und II der Abb. 3 kann die Gasabgabe der einzelnen Proben während ihrer Lagerung in einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr berechnet werden. Es ergibt sich für beide Drahtdurchmesser innerhalb der Fehlergrenzen derselbe über eine 24stündige Messung gemittelte Wert für die Gasabgabe ins Vakuum von etwa 10^{13} Stickstoffatomen pro cm^2 Metalloberfläche und sec. Zum Vergleich sei die Anzahl der Gasmoleküle angegeben, die bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr aus dem Gasraum auf die Eisenoberfläche auftreten; es sind etwa 10^{15} Atome/ cm^2 sec.

Um den Wert der Aktivierungsenergie für die Desorption zu ermitteln wird es notwendig sein, die oben beschriebenen Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen und aus der Temperaturabhängigkeit dann die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wobei der Druck im Vakuumraum so niedrig zu wählen ist, daß der inverse Prozeß der Absorption gegenüber den Desorptionsvorgängen zu vernachlässigen ist. Es wird also notwendig sein, außer der Temperaturabhängigkeit auch noch die Druckabhängigkeit zu messen.

Die hier an dem System Stickstoff-Eisen durchgeführten Messungen sollen dann weiterhin auch noch auf andere Systeme Gas-Metall ausgedehnt werden, um Aufschlüsse über die Desorption und gegebenenfalls auch die Absorptionsvorgänge zu erhalten.

Bonn, Physikalisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1957.

Zur Wirkung der Versetzungen auf die Anfangspermeabilität von Nickel im rekristallisierten und im plastisch verformten Zustand

Von Martin Kersten

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. Gustav Hertz zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Für einige Folgerungen aus den kürzlich vom Verfasser vorgeschlagenen Modellvorstellungen zur Theorie der ferromagnetischen Hystereseschleife des rekristallisierten („magnetisch weichen“) Zustandes¹⁾²⁾³⁾ werden weitere Vergleiche mit bekannten älteren Meßbefunden durchgeführt. Der hypothetisch angenommene Elementarvorgang einer zylinderförmigen Auswölbung der Blochwand zwischen den Versetzungen, an denen sie fixiert ist, erklärt nicht nur für rekristallisiertes Nickel den gemessenen Temperaturgang der Anfangspermeabilität (AP) im Bereich zwischen -180° und 200° C sondern auch für plastisch verformtes oder unvollständig rekristallisiertes Nickel, wobei allerdings die obere Temperaturgrenze dieses Gültigkeitsbereiches der Wandwölbung von 200° bis auf etwa Raumtemperatur bei stark plastisch verformtem Nickel absinkt, und zwar ungefähr nach Maßgabe der Spannungs-anisotropie, die mit wachsenden Verformungsspannungen (Eigenspannungen) den Einfluß der Kristallanisotropie oberhalb der erwähnten Temperaturgrenze übersteigt. Dieser Vergleich mit älteren Messungen stützt die Vermutung, daß die technisch erreichbaren Höchstgrenzen der AP mindestens in vielen Fällen besser auf den Vorgang der reversiblen Wandwölbung zwischen Versetzungen zurückgeführt werden können als auf die früher vom Verfasser angenommene Wirkung der „magnetostriktiven Restspannungen“ im rekristallisierten Gefüge⁴⁾.

1. Einleitung

Obwohl der Begriff der Versetzungen (dislocations) als Arbeitshypothese schon 1934 in die Festkörperphysik eingeführt wurde⁵⁾⁶⁾⁷⁾, hat sich die experimentelle und theoretische Erforschung dieser Art von Gitterfehlstellen

¹⁾ M. Kersten, Z. angew. Physik 8, 313 (1956).

²⁾ M. Kersten, Z. angew. Physik 8, 382 (1956).

³⁾ M. Kersten, Z. angew. Physik 8, 496 (1956).

⁴⁾ M. Kersten, Z. techn. Physik 12, 665 (1931).

⁵⁾ M. Polanyi, Z. Physik. 89, 660 (1934).

⁶⁾ G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London 145, 362.

⁷⁾ E. Orowan, Z. Physik 89, 605, 614, 634 (1934).

des Realkristalls erst im letzten Jahrzehnt stürmisch entwickelt, nachdem die Versetzungen der mehr oder weniger unmittelbaren Beobachtung und Abzählung zugänglich gemacht und ihre entscheidende Bedeutung für die Festkörperphysik und ihre technischen Anwendungen nicht mehr angezweifelt werden konnte, insbesondere für grundlegende Fragen der Festigkeit, Kristallplastizität und Halbleiterphysik⁸⁾. Da auch die ferromagnetische Hystereseschleife und ihre störungsabhängigen Bestimmungsgrößen, wie Koerzitivkraft, Anfangspemabilität (AP) und reversible Magnetisierungsarbeit, sehr empfindlich auf Gitterstörungen verschiedener Art ansprechen, ist es kaum verständlich, warum erst etwa 15 Jahre nach dem ersten Ansatz von Brown⁹⁾ neuerdings eine allgemeinere Berücksichtigung der Versetzungen in der quantitativen Theorie der Hystereseschleife versucht wird.

Brown wies zuerst darauf hin, daß infolge der starken Eigenspannungen in der Umgebung jeder Versetzung das Eindrehen der spontanen Magnetisierung M_s in die Feldrichtung, also die sogenannte Einmündung der Magnetisierungskurve in die Sättigung, in diesen Spannungshöfen merklich erschwert werden muß⁹⁾. Vicena hat dann viel später eine gänzlich andere Wirkung der Versetzungen beschrieben; er berechnete näherungsweise diejenige äußere Feldstärke (Koerzitivkraft H_c), die man aufwenden müßte, um eine Blochwand von den Versetzungen abzureißen, an denen sie in schwächeren Feldern fixiert ist, ähnlich wie Flüssigkeitshäute (Seifenblasen) an den Stäben eines Drahtkäfigs¹⁰⁾. Zwei weitere Möglichkeiten für die Wirkung der Versetzungen längs der Hystereseschleife sind vom Verfasser quantitativ untersucht worden^{1) 2) 3)}. Anscheinend beruht demnach die Anfangspemabilität (AP) rekristallisierter Ferromagnetika (d. h. „magnetisch weicher Werkstoffe“) in vielen Fällen auf einem Auswölben der Blochwände, die bei Feldstärken unterhalb von Vicenas „Koerzitivkraft“ an den Versetzungen haften und sich unter dem einseitigen Druck der Feldenergie $\mu_0 M_s H$ ähnlich aufblähen wie Seifenblasen zwischen parallelen Drähten unter entsprechendem Überdruck Δp . Dieser zunächst reversible Elementarvorgang, der bei vorgegebener Versetzungsdichte für jeden Werkstoff eine bestimmte theoretisch abschätzbare AP μ_a liefert^{1) 2)}, ergibt modellmäßig außerdem eine kritische Feldstärke H_c , bei deren Überschreiten das Aufblähen irreversibel beschleunigt wird, also in einen Barkhausensprung übergeht³⁾. In der Natur könnte dieser Mechanismus gegenüber dem nach Vicena für die Koerzitivkraft allerdings nur dann ausschlaggebend werden, wenn das Abreißen der Blochwand im Sinne von Vicena in dem betrachteten Einzelfall ein stärkeres Feld H erfordern würde als die kritische Feldstärke für irreversibles Aufblähen. Dieser Fall entspräche dem analogen Seifenblasenmodell, bei dem der kritische Druck für irreversibles Aufblähen (größte Krümmung bei Halbkreis zwischen zwei fixierenden Drähten) oft ohne vorhergehendes Abreißen der Haut von den Haltedrähten erreicht zu werden pflegt³⁾.

An anderer Stelle^{1) 2) 3)} ist eingehend gezeigt worden, daß die beiden Mechanismen des reversiblen Auswölbens und des Übergangs zum Barkhausensprung viele experimentelle Erfahrungen und Zahlenwerte für sehr verschiedene

⁸⁾ Allgemeine Literatur über Versetzungen in ³⁾ und W. Dekeyser u. S. Amelinckx, Les Dislocations et la Croissance des Cristaux, Masson et Cie. Paris 1955.

⁹⁾ W. F. Brown, Physic. Rev. **60**, 139 (1941).

¹⁰⁾ F. Vicena, Czechos. J. of Physics **5**, 480 (1955).

dene Stoffe befriedigend zu erklären scheinen, insbesondere gemessene Zahlenwerte der AP, Koerzitivkraft und gewisser Anomalien des Elastizitätsmoduls (ΔE -Effekt) und deren bekannte Temperaturabhängigkeiten. Für die Größenordnung der Versetzungsdichte des rekristallisierten Zustandes wurde dabei entsprechend vielen neueren Beobachtungen der Betrag 10^6 cm^{-2} angenommen¹¹⁾.

Trotz diesen ersten verlockenden Vergleichen zwischen theoretischen Abschätzungen und älteren Meßbefunden stellen die hier angedeuteten Mechanismen für AP und Koerzitivkraft bisher nur hypothetische Modelle dar. Ihre ausreichende experimentelle Bestätigung sowie ihre Abgrenzung gegen bekannte andersartige Bewegungshindernisse der Blochwände, z. B. örtliche Schwankungen der Eigenspannungen, Korngrenzen, heterogene Verunreinigungen, stehen noch aus. Aus unseren einleitenden Hinweisen dürfte ohne weiteres ersichtlich sein, daß die experimentelle Arbeit in dieser Richtung nicht nur vom Standpunkt des Ferromagnetismus aussichtsreich erscheint, sondern wahrscheinlich auch neue nützliche magnetische Untersuchungsverfahren für die Analyse der Versetzungen und ihrer räumlichen Anordnung erschließt. In dieser Hinsicht ist eine theoretische Untersuchung des Modells der Wandwölbung durch Dietze¹²⁾,¹³⁾ besonders beachtenswert.

Im folgenden wird an dem Beispiel des rekristallisierten und des plastisch verformten Nickels näher erläutert, in welcher Weise die Wirkung verschiedener elementarer Mechanismen im gleichen Stoff aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der AP μ_a abgeleitet werden kann. Ferner wird gezeigt, daß der „theoretische“ Temperaturgang des Modells der Wandwölbung durch ältere Meßbefunde verschiedener Autoren über Erwärten gut bestätigt wird.

2. Modell der Wandwölbung in der Theorie der Anfangspermeabilität (AP)

Aus der modellmäßigen Annahme reversibler zylinderförmiger Auswölbungen der Blochwände zwischen nahezu geradlinigen Versetzungen im durchschnittlichen Abstand s ergab eine einfache Rechnung für die Anfangsuszeptibilität regulär kristallisierender Stoffe die Abschätzungsformel¹⁴⁾ 1)

$$\kappa_a = \mu_a - 1 = \frac{1}{6} \cdot \frac{\mu_0 M_0}{\sqrt{k T_c/a}} \cdot \frac{s^2}{b} \cdot \frac{M_s}{\sqrt{K_1}}. \quad (1)$$

Darin bedeuten μ_0 die Induktionskonstante, M_0 und M_s die Sättigungsmagnetisierungen bei 0° K bzw. bei der Meßtemperatur T , $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grd}$ die Boltzmannkonstante, T_c die Curietemperatur, a die Gitterkonstante, b die mittlere Dicke der lamellenförmig angenommenen Weißschen Bezirke (Domänen), K_1 die Anisotropiekonstante nach üblicher Definition, s den magnetisch wirksamen mittleren Abstand der benachbarten Versetzungen (Schrauben- oder Stufenversetzungen).

¹¹⁾ W. R. Hibbard u. C. G. Dunn, Acta Metallurg. 4, 306 (1956).

¹²⁾ H.-D. Dietze, Techn. Mitt. Krupp, April 1957.

¹³⁾ H.-D. Dietze, Z. Physik, erscheint demnächst.

¹⁴⁾ Alle Gleichungen werden hier als Größengleichungen in rationaler (4π -freier) Darstellung geschrieben. Wahl und Bedeutung der Formelzeichen entsprechen möglichst den letzten internationalen Beschlüssen. Z. B. gilt deshalb $B = \mu_0 (H + M)$ mit $\mu_0 = 4\pi 10^{-9} \text{ H/cm} = 1 \text{ G/Oe}$, Suszeptibilität $\kappa = M/H$ (dimensionslos!) und $\mu_a s/\mu_0 = \mu_{\text{rel}} = \mu = 1 + \kappa$. Vgl. z. B. U. Stille, Messen und Rechnen in der Physik, Vieweg, Braunschweig 1955.

Gegen die primitiven modellmäßigen Grundlagen der Abschätzung (1) bestanden von vornherein manche Bedenken, die nicht nur eine gründlichere experimentelle Nachprüfung sondern auch eine genauere theoretische Berechnung notwendig erscheinen ließen. Bezüglich der Einzelheiten solcher Bedenken sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Besonders wichtig ist hier der Umstand, daß nur bestimmte, räumlich günstig orientierte Bündel von Versetzungen ein „leichtes“ Auswölben der Blochwände nach Maßgabe von (1) zulassen sollten, während die Wände zwischen ungünstig orientierten Versetzungen oder auch andersartigen Fixierstellen in Form von Verunreinigungen oder dergleichen durch „freie magnetische Flächenladungen“ zusätzlich versteift werden und deshalb oft viel geringere Beiträge zur pauschalen AP μ_s liefern könnten als aus (1) in diesen Fällen berechnet werden. In einer verfeinerten Theorie würde demnach der Abstand s vielleicht nicht genau die Bedeutung der metallographisch ermittelten Abstände der Ätzgruben an der Oberfläche behalten, sondern einen kleineren „effektiven“ Abstand für Wandwölbungen darstellen. Inzwischen hat Dietze diese Verhältnisse bei ungünstigen Wandorientierungen theoretisch berechnet und dabei unter gewissen Voraussetzungen, die in der Natur mindestens in vielen Fällen erfüllt zu sein scheinen, die Beziehung (1) und ihre physikalischen Ausgangspunkte stärker gestützt, als es nach den erwähnten früheren Bedenken möglich erschien^{12), 13)}.

Erstaunlich genau gibt (1) die gemessenen Temperaturgänge der AP von rekristallisiertem Eisen, Nickel, Kobalt und Mn_3Sb in teilweise sehr großen Temperaturbereichen wieder, sofern man den Faktor s^2/b als temperaturunabhängig betrachtet. Der gemessene Temperaturgang der AP, bzw. richtiger von $\mu_s - 1$, ist nämlich in den genannten 4 Fällen recht genau proportional zu $M_s/\sqrt{K_1} = f(T)$, wie dies unter der Voraussetzung $s^2/b = \text{const}$ nach (1) zu erwarten ist. Bei den genannten 4 Stoffen ist K_1 stark von der Temperatur abhängig, so daß sich auch $M_s(T)/\sqrt{K_1(T)}$ noch erheblich mit der Temperatur ändert (vgl. Abb. 1 für Nickel).

3. Einfluß plastischer Verformung oder unvollständiger Rekristallisation auf den Temperaturgang der AP

Bei plastischer Verformung entstehen innere mechanische Spannungen, die sogenannten Eigenspannungen, die bei hinreichend hohen Temperaturen durch Erholung oder besser durch Kornneubildung (Rekristallisation) weitgehend wieder beseitigt werden können. Es ist lange bekannt¹⁵⁾ 16), daß solche Eigenspannungen die AP in völlig anderer Weise beeinflussen können als die Wandwölbung nach Maßgabe von (1). Sofern bei zunehmender plastischer Verformung also die Wirkung der Eigenspannungen auf die AP stärker wird als die Wirkung der Wandwölbung im Sinne von Gl. (1), sind kleinere Beträge der AP als die nach (1) berechneten und insbesondere auch ein merklich anderer Temperaturgang, nicht mehr proportional zu $M_s/\sqrt{K_1} = f(T)$, zu erwarten. Außerdem steigt bekanntlich die Versetzungsdichte mit wachsender plastischer Verformung stark an. Auch ohne eine modellmäßig besondere zu-

¹⁵⁾ R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939.

¹⁶⁾ R. M. Bozorth, Ferromagnetism, van Nostrand, Comp. New York 1951.

sätzliche Wirkung der Eigenspannungen wäre demnach die beobachtete starke Abnahme von μ_a bei steigender plastischer Verformung durch die entsprechende Verkleinerung des wirksamen Abstandes s in (1) zu erklären, denn vermutlich nimmt s^2 dabei stärker ab als die Lamellendicke b .

Man darf nun erwarten, daß die Eigenspannungen die Anwendbarkeit der Beziehung (1) und den für sie maßgebenden Elementarvorgang der Wandwölbung mindestens dann nicht erheblich beeinträchtigen, wenn die kristallographische Anisotropie der Magnetisierungsarbeit (K_1) die andersartige, vom Spannungstensor und der Magnetostriktion λ_s erzeugte magnetische Anisotropie hinreichend übertrifft. Für eine rohe Abschätzung sind diese beiden Magnetisierungsarbeiten bekanntlich äquivalent, wenn

$$\frac{K_1}{3} = \frac{3}{2} \cdot \lambda_s \cdot \sigma_i \quad (2)$$

gilt¹⁹. σ_i ist ein Mittelwert der bei der plastischen Verformung entstandenen Eigenspannungen; bezüglich der genaueren Definition und der Meßmethoden für σ_i sei auf bekannte Literaturstellen verwiesen¹⁶⁻²⁰). Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von K_1 gibt es für viele Stoffe gewisse Temperaturbereiche, in denen selbst nach einer plastischen Verformung noch

$$K_1 \gg \frac{9}{2} \cdot \lambda_s \cdot \sigma_i = K_\sigma \quad (3)$$

gilt, also der Vorgang der Wandwölbung und der entsprechende Temperaturgang von μ_a , proportional zu $M_s/\sqrt{K_1}$, noch grundsätzlich möglich erscheint, wenn auch mit sinkenden Beträgen von μ_a , entsprechend der Abnahme des Faktors s^2/b in (1) mit zunehmender Verformung.

Abb. 1 zeigt Meßergebnisse verschiedener Autoren an Nickel, die in besonderer Weise dargestellt sind, um den Einfluß der plastischen Verformung oder unvollständigen Rekristallisation im Sinne unserer Betrachtung übersehen zu können. Alle Meßpunkte $\mu_a - 1$ sind für jede Nickelprobe in Abb. 1 relativ auf den Meßwert $(\mu_a - 1)_{20^\circ}$ bei Raumtemperatur bezogen. Der Absolutwert $\mu_a - 1$ bei 20°C ist außerdem als Parameter an jede einzelne Meßkurve geschrieben (20...340). Ferner sind in Abb. 1 eingetragen die bekannten Meßwerte¹⁶⁾¹⁷⁾ von $K_1(T)$ und $M_s(T)$ für Nickel und die aus ihnen berechnete Funktion $M_s/\sqrt{K_1} = f(T)$, die ebenso wie $\mu_a - 1$ auf ihren Betrag bei 20°C bezogen ist (vgl. hierzu ¹⁾).

Die gute Übereinstimmung des gemessenen Temperaturganges von μ_a bei der „weichsten“ Ni-Probe von Kirkham (o) bis zu 200°C mit dem „theoretischen“ Temperaturfaktor $M_s/\sqrt{K_1}$ ist schon früher nachgewiesen worden¹⁾. Diese Messungen erstreckten sich jedoch nur bis zu Raumtemperatur herab. Für Nickel sind aber gerade die Temperaturen unter Raumtemperatur in unserem Zusammenhang besonders wichtig, weil bei diesen tieferen Temperaturen K_1 so stark ansteigt, daß die Bedingung (3) etwa unter -100°C selbst für sehr harte, plastisch verformte Proben erfüllt bleibt. Tatsächlich zeigt auch Abb. 1, daß alle hier erfaßten Meßproben unabhängig von ihrem Verformungsgrad unter Raumtemperatur mehr oder weniger gut den „theoretischen“ Temperaturgang von μ_a aufweisen, und zwar am genauesten die verhältnismäßig wenig verformten Meßproben mit $(\mu_a - 1)_{20^\circ} = 133 (\times)$ bzw. 90 (●). Damit wird die Vermutung gestützt, daß unser primitives Modell der

reversiblen Wölbung der Blochwände nicht nur für den vollständig rekristallisierten sondern auch noch für den plastisch verformten Zustand zur Deutung der Anfangspermeabilität vorherrschend herangezogen werden darf, sofern die Grenzbedingung (3) oder eine entsprechende genauere Beziehung erfüllt ist.

Überraschend ist nun ein quantitativer Vergleich mit (3) für die bekannten Zahlenwerte von Nickel. Der gemessenen AP $\mu_a = 21$ der „härtesten“ Probe von Abb. 1 entspricht nach bekannten älteren Untersuchungen ungefähr der Betrag $\sigma_i = 10 \text{ kp/mm}^2$ ¹⁷⁻¹⁹. Setzt man diesen Betrag in (3) ein und rechnet mit den bekannten Zahlenwerten von $\lambda_s(T)$ für Nickel (s. z. B. ¹⁷), S. 634), so ergibt sich die in Abb. 1 zum Vergleich mit K_1 im gleichen Maßstab einge-

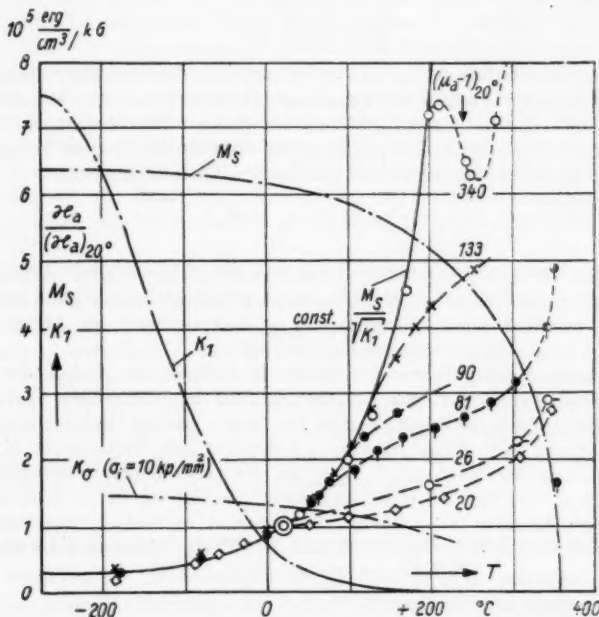


Abb. 1. Gemessene Anfangsuszeptibilitäten $\chi_a = \mu_a - 1$ von Nickel mit verschiedener plastischer Verformung, jeweils bezogen auf $(\mu_a - 1)_{20^\circ}$ in Abhängigkeit von der Meßtemperatur T . Messungen von Kirkham (\circ)*, Kahan ($\times \bullet \circ$)**), Thiesen (\bullet ***), Kneller (\diamond ****), Sättigungsmagnetisierung M_s und Kristallanisotropie K_1 (— · —). „Theoretischer“ Temperaturgang von $\mu_a - 1$ nach Gl. (1), proportional zu $M_s(T)/\sqrt{K_1(T)}$ (—)

¹⁷) M. Kersten, Z. Physik 76, 505 (1932).

¹⁸) E. Kappler u. L. Reimer, Naturwiss. 40, 523 (1953).

¹⁹) L. Reimer, Z. angew. Physik 6, 489 (1954).

*) D. Kirkham, Physic. Rev. 52, 1162 (1939).

***) T. Kahan, Ann. de Phys. 9, 105 (1938).

****) G. Thiesen, Ann. Physik 5, 38 (1940).

*****) E. Kneller, in „Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungskurve, herausgegeben von W. Köster, Springer-Verlag 1956.

tragene Kurve $K_\sigma (\sigma_i = 10 \text{ kp/mm}^2) = \frac{9}{2} \cdot \lambda_s \cdot \sigma_i = f'(T)$. Man sieht, daß die Äquivalenz der Kristallenergie mit der Spannungsanisotropie für $\sigma_i = 10 \text{ kp/mm}^2$ nach (2) ungefähr bei $T = -30^\circ \text{C}$ erfüllt ist. Die entsprechende Grenztemperatur für $\sigma_i = 1 \text{ kp/mm}^2$ ist nach (2) ungefähr $+100^\circ \text{C}$. Aus diesen Zahlenwerten folgt, daß der theoretische Temperaturgang, proportional mit $M_s/\sqrt{K_1}$, von den Nickelproben in Abb. 1 bis zu höheren Temperaturen eingehalten wird, als nach dem primitiven Vergleich durch (3) zu erwarten war. Der Grund dafür könnte darin liegen, daß die Blochwände im Ausgangszustand bei $H = 0$ nach Möglichkeit die Gebiete mit schwächsten Eigenspannungen bevorzugen und somit in die Bedingungen (2) und (3) bei genauerer Betrachtung nicht die üblichen Durchschnittsbeträge σ_i , sondern merklich kleinere Spannungsbeträge, jeweils für den Ort der Blochwand, eingesetzt werden müßten.

Je größer die Eigenspannungen sind, die ungefähr umgekehrt proportional zur AP mit wachsender Verformung ansteigen, um so tiefer ist die Grenztemperatur, bei der die Meßwerte $\mu_a(T)$ deutlich und überraschend scharf von der ausgezogenen theoretischen $\mu_a(T)$ -Kurve nach unten hin abweichen, weil dann der Spannungseinfluß überwiegt. Es ist zwar grundsätzlich nicht ausgeschlossen, daß auch in diesem oberen Temperaturbereich die Wandwölbung eine gewisse Nebenrolle spielt. Aber vorherrschend wird die AP hier durch völlig andere Elementarvorgänge bestimmt, die in der älteren Theorie der reversiblen Magnetisierungsvorgänge nur mit rohen Annäherungen und stark vereinfachten Modellbildern erfaßt werden konnten. Auf diese Ergebnisse der sogenannten „Spannungstheorie“ der Hystereseschleife, die in ihren Grundzügen auf R. Becker zurückgeht, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden (vgl. z. B.¹⁶⁾ und ¹⁷⁾). Die hier versuchte Gegenüberstellung der Temperaturgebiete für den hypothetischen Vorgang der Wandwölbung und für den überwiegenden Einfluß der Eigenspannungen legt es nahe, auch der notwendigen Verbesserung der „Spannungstheorie“ erneut einige Beachtung zu schenken.

4. Zur theoretischen Erklärung der technisch erreichbaren Höchstgrenzen der Anfangspermeabilität

Falls der Mechanismus der Wandwölbung als maßgebender Elementarvorgang für die AP experimentell bestätigt wird, muß man aus Abb. 1 schließen, daß bei rekristallisiertem Nickel nicht — wie früher vom Verfasser angenommen wurde⁴⁾ ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ — die „magnetostriktiven Restspannungen“ in der Größenordnung $\sigma_i = \lambda_s^2 \cdot E$ (E = Elastizitätsmodul) die Anfangspermeabilität nach oben hin begrenzen, sondern daß die technisch nur sehr schwer übersteigbare Höchstgrenze der AP bei Nickel mindestens unterhalb von 200°C durch die Versetzungsdichte nach Maßgabe der Gl. (1) gegeben ist. Dies wird auch für Eisen und die meisten handelsüblichen FeNi-Legierungen zutreffen. Lediglich bei Legierungszusammensetzungen mit extrem kleiner Kristallanisotropie (z. B. nahe bei 70% Ni, 30% Fe) wird vielleicht auch künftig die Erklärung der gemessenen Höchstgrenzen durch die magnetostriktiven Restspannungen Bedeutung behalten und nach Möglichkeit experimentell überprüft werden. Außerdem wäre noch zu untersuchen, ob die Deutung der Höchstgrenze von μ_a bei Nickel oberhalb von etwa 200° und auch bei anderen

Stoffen für Temperaturbereiche mit extrem kleiner Kristallanisotropie auf Grund der magnetostriktiven Restspannungen weiterhin möglich bleibt.

Eine merkliche Mitwirkung der magnetostriktiven Restspannungen müßte sich in Abb. 1 (Meßreihe ○) unterhalb 200° in einer Abweichung von dem Temperaturgang der Wandwölbung bemerkbar machen, sofern — wie in (1) — nur die Kristallanisotropie K_1 und nicht außerdem noch die Spannungsanisotropie bei der Berechnung der Energiedichte der Blochwand berücksichtigt wird. Nach den Modellvorstellungen der Spannungstheorie würde sich auch für den Fall des rekristallisierten Zustandes mit magnetostriktiven Restspannungen theoretisch ein völlig anderer Temperaturgang ergeben als die in Abb. 1 so gut bestätigte Proportionalität mit $M_s/\sqrt{K_1}$. Anscheinend hat ein seltsamer Zufall dazu geführt, daß die alte Spannungstheorie mit der Hypothese der magnetostriktiven Restspannungen die richtigen Größenordnungen der gemessenen Höchstwerte μ_a der FeNi-Legierungen lieferte, ohne daß der in diesem Falle „falsche“ theoretische Temperaturgang hinreichend ernst genommen wurde^{4) 15) 16)}. Es ist schon nachgewiesen worden, daß die gleichen Größenordnungen auch aus (1), also aus dem Modell der Wandwölbung, folgen, wenn man dort ungefähr $s = 10^{-3}$ cm und $b = 0,5 \cdot 10^{-3}$ cm in Übereinstimmung mit gemessenen Größenordnungen für s und b einsetzt^{1) 9)}. Die zusätzlichen Befunde unseres Vergleiches in Abb. 1 stützen die Vermutung, daß eine mindestens in vielen Fällen falsche Theorie der technischen Höchstgrenzen der AP seit mehr als zwei Jahrzehnten in den einschlägigen Handbüchern zu finden ist (z. B.¹⁷⁾). Für eine endgültige Entscheidung über diese Vermutung fehlen allerdings noch manche planmäßigen Experimente, insbesondere Messungen der Versetzungsdichte in Zusammenhang mit magnetischen Untersuchungen am gleichen Werkstoff, wie sie recht aussichtsreich von Hibbard und Dunn begonnen wurden¹¹⁾.

An anderer Stelle ist schon ausführlich auf den engen Zusammenhang der hier erörterten Elementarvorgänge mit früheren Arbeiten von Köster und Mitarbeitern hingewiesen worden¹⁾. Schon ohne die spezielle Modellvorstellung der Wandwölbung ergaben sich damals wesentliche Aussagen über das Zusammenwirken zweier verschiedener Elementarvorgänge im Sinne von Abb. 1.

Der vorliegende Geburtsbeiztrag sei ein Zeichen des Dankes für das Interesse, das G. Hertz im Siemensstädter „Becker-Kolloquium“ den Rätseln des Ferromagnetismus entgegenbrachte, zugleich auch ein Zeichen der Erinnerung an anomale Begegnungen bei akademischen Prüfungen und unter einem Bombenvolltreffer.

Aachen, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1957.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Mögliche†, Berlin. für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20, Ruf 21 005. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 4. Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 138, Fernruf: 63105, 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1264 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik

Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 112/55

K. Böckmann, H. Krüger und E. Recknagel, Heidelberg und Tübingen: Bestimmung des elektrischen Quadrupolmomentes des Zn^{67} -Kerns durch Messung der Hochfrequenzübergänge im 4^3P_1 -Zustand des Zn^{67} -Atoms. Mit 3 Abbildungen	250
H. Kopfermann, L. Krüger und A. Steudel, Heidelberg: Über die Isotopieverschiebung im Spektrum des Gadoliniums. Mit 4 Abbildungen	258
H. Lippmann und K.-H. Weber, Leipzig: Linienformen der magnetischen Protonenresonanzabsorption in kristallinen Flüssigkeiten. Mit 11 Abbildungen	265
W. Gerlach und J. Kranz, München: Über die Auswertung ferromagnetischer Gesteinsmessungen. Mit 2 Abbildungen	280
F. G. Houtermans, E. Jäger, M. Schön und H. Stauffer, Bern (Schweiz): Messungen der Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der thermischen und der Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien und Gesteinen. Mit 7 Abbildungen	283
G. Popp und W. Walcher, Marburg/Lahn: Über ein Ionenmikroskop zur Untersuchung von biologischen Gewebeschnitten. Mit 15 Abbildungen	293
K. W. Böer und U. Kümmel, Berlin: Über den Einfluß dielektrischer Nachwirkungen auf den Leitungsvorgang von CdS-Einkristallen im Bereich der Durchschlagsfeldstärke. Mit 11 Abbildungen	303
E. W. Müller, University Park (USA): Betriebsbedingungen des Tieftemperatur-Feldionenmikroskopes. Mit 8 Abbildungen	315
H. Pfeifer, H. Winkler und G. Ebert, Leipzig: Die Messung kernparamagnetischer Relaxationszeiten mit Spin-Echos und freier Induktion. Mit 5 Abbildungen	322
R. Jaeckel und H. Junge, Bonn: Messung der Abgabe von in Reinst Eisen gelöstem Stickstoff ins Vakuum. Mit 3 Abbildungen	331
M. Kersten, Aachen: Zur Wirkung der Versetzungen auf die Anfangspermeabilität von Nickel im rekristallisierten und im plastisch verformten Zustand. Mit 1 Abbildung	337

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Überle-Straße 7, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitate wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band 34,— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren.

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

PRESSLER

PHOTOZELLEN
für Wissenschaft
und Technik
DEUTSCHE GLIMMLAMPEN-GES. PRESSLER
LEIPZIG C1. BERLINER STR. 69

Wissenschaftliche Selbstbiographie

von MAX PLANCK

3. Auflage,

34 Seiten m. 1 Bildnis. 1955.

DIN A5. DM 1.35

(= Heft 5 „Lebenadarstellungen
deutscher Naturforscher“)

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Strahlendosis und Strahlenwirkung

Tafeln und Erläuterungen

Unterlagen für den Strahlenschutz

Von Prof. Dr. B. RAJEWSKY, Frankfurt/M.

Unter Mitarbeit von K. Aurand, O. Hug, H. Mergler, H. Muth, H. Pauly,
A. Schraub, E. Six, I. Wolf, Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/M.

2., verbesserte und vermehrte Auflage,

1956. XVI, 486 Seiten, 8°, abwaschbarer Plastikeinband DM 36.—

GEORG THIEME · VERLAG · STUTTGART

Grundzüge der Relativitätstheorie

Von Prof. Dr. Albert Einstein


1. Auflage

zugleich 3. erweiterte Auflage der

„Vier Vorlesungen über die Relativitätstheorie“.

Mit Anhang „Über das kosmologische Problem“ und „Relativitäts-
theorie des nichtsymmetrischen Feldes“.

IV, 112 Seiten mit 6 Abbildungen. 1956.

 Broschiert DM 10.80

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

Anorganische Chemie in Frage und Antwort

Von Prof. Dr. ERICH THILO, Berlin

7., verbesserte Auflage. 133 Seiten mit 3 Abbildungen im Text. 1957. DIN A5. DM 3.—

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG